L. Landau e E. Lifshitz,
L. Pitaevskij

Fisica teorica

Tomo 5

Fisica statistica

Parte prima

Editori Riuniti Edizioni Mir

Lev D. Landau Evgenij M. Lifšits

Fisica teorica 5

Editori Riuniti Edizioni Mir

Lev D. Landau Evgenij M. Lifšits
Lev P. Pitaevskij

Fisica statistica

Parte prima

Editori Riuniti Edizioni Mir

I edizione: 1977
I ristampa: 1986
Titolo originale : *Statističeskaja fisica*
Traduzione di A. Machov
© Nauka, Mosca, 1972
© Edizioni Mir, Mosca, 1986
© Editori Riuniti, 1986
Via Serchio 9/11—00198 Roma

Indice

Prefazione . . . . . p. 10

Dalla prefazione alle prime edizioni russe 12

Alcune notazioni 14

CAPITOLO I. PRINCIPI FONDAMENTALI DELLA STATISTICA

§ 1. *Distribuzione statistica* 15
§ 2. *Indipendenza statistica* 20
§ 3. *Teorema di Liouville* 23
§ 4. *Ruolo dell'energia* 26
§ 5. *Matrice statistica* 29
§ 6. *Distribuzione statistica in statistica quantistica* 36
§ 7. *Entropia* 39
§ 8. *Legge dell'aumento dell'entropia* 45

CAPITOLO II. GRANDEZZE TERMODINAMICHE

§ 9. *Temperatura* 50
§ 10. *Movimento macroscopico* 52
§ 11. *Processo adiabatico* 54
§ 12. *Pressione* 57
§ 13. *Lavoro e quantità di calore* 60
§ 14. *Funzione termica* 63
§ 15. *Energia libera e potenziale termodinamico* 64
§ 16. *Relazioni tra le derivate delle grandezze termodinamiche* 67
§ 17. *Scala termodinamica delle temperature* 71
§ 18. *Processo di Joule — Thomson* 72
§ 19. *Lavoro massimo* 74
§ 20. *Lavoro massimo compiuto da un corpo che si trova in un ambiente esterno* 76
§ 21. *Disuguaglianze termodinamiche* 79
§ 22. *Principio di Le Chatelier* 82
§ 23. *Teorema di Nernst* 85
§ 24. *Dipendenza delle grandezze termodinamiche dal numero di particelle* 87

§ 25. *Equilibrio di un corpo in un campo esterno* . . . . . p. 90
§ 26. *Corpi in rotazione* 91
§ 27. *Relazioni termodinamiche relativistiche* 94

CAPITOLO III. DISTRIBUZIONE DI GIBBS

§ 28. *Distribuzione di Gibbs* 97
§ 29. *Distribuzione di Maxwell* 100
§ 30. *Distribuzione delle probabilità per un oscillatore* 105
§ 31. *Energia libera nella distribuzione di Gibbs* 109
§ 32. *Teoria termodinamica delle perturbazioni* 113
§ 33. *Sviluppo in serie di potenze di ħ* 116
§ 34. *Distribuzione di Gibbs per i corpi in rotazione* 123
§ 35. *Distribuzione di Gibbs per un sistema a numero variabile di particelle* 125
§ 36. *Relazioni termodinamiche ricavati dalla distribuzione di Gibbs* . . . 128

CAPITOLO IV. GAS PERFETTO

§ 37. *Distribuzione di Boltzmann* 131
§ 38. *Distribuzione di Boltzmann in statistica classica* 133
§ 39. *Urti delle molecole* 136
§ 40. *Gas perfetto in non equilibrio* 138
§ 41. *Energia libera di un gas perfetto di Boltzmann* 141
§ 42. *Equazioni di stato di un gas perfetto* 142
§ 43. *Gas perfetto a calore specifico costante* 146
§ 44. *Legge dell'equipartizione* 151
§ 45. *Gas perfetto monoatomico* 153
§ 46. *Gàs monoatomico. Influenza del momento elettronico* 156
§ 47. *Gas biatomico molecolare ad atomi diversi. Rotazione delle molecole* 159
§ 48. *Gas biatomico molecolare ad atomi identici. Rotazione delle molecole* 163
§ 49. *Gas biatomico. Oscillazioni degliatomi* 166
§ 50. *Gas biatomico. Influenza del momento elettronico* 170
§ 51. *Gas poliatomico* 171
§ 52. *Magnetismo dei gas* 175

CAPITOLO V. DISTRIBUZIONI DI FERMI E DI BOSE

§ 53. *Distribuzione di Fermi* 182
§ 54. *Distribuzione di Bose* 183
§ 55. *Gas di Fermi e di Bose in non equilibrio* 184
§ 56. *Gas di Fermi e di Bose di particelle elementari* 186
§ 57. *Gas elettronico degenere* 190
§ 58. *Calore specifico di un gas elettronico degenere* 193
§ 59. *Magnetismo di un gas elettronico. Campi deboli* 196
§ 60. *Magnetismo di un gas elettronico. Campi forti* 200
§ 61. *Gas elettronico relativistico degenere* 203
§ 62. *Gas di Bose degenere* 205
§ 63. *Irraggiamento nero* 209

CAPITOLO VI. SOLIDI

§ 64. *Solidi a basse temperature* . . . . . p. 217
§ 65. *Solidi ad alte temperature* 222
§ 66. *Formula di interpolazione di Debye* 225
§ 67. *Dilatazione termica dei solidi* 228
§ 68. *Cristalli fortemente anisotropi* 230
§ 69. *Oscillazioni di un reticolo cristallino* 233
§ 70. *Densità del numero di oscillazioni* 238
§ 71. *Fononi* 242
§ 72. *Operatore creazione ed operatore annichilazione dei fononi* 245
§ 73. *Temperature negative* 249

CAPITOLO VII. GAS REALI

§ 74. *Deviazione dei gas dallo stato perfetto* 252
§ 75. *Sviluppo in serie di potenze della densità* 257
§ 76. *Formula di Van der Waals* 260
§ 77. *Relazione tra il coefficiente del viriale e l'ampiezza di diffusione* . . . 263
§ 78. *Grandezze termodinamiche del plasma classico* 267
§ 79. *Metodo delle funzioni di correlazione* 271
§ 80. *Grandezze termodinamiche di un plasma degenere* 273

CAPITOLO VIII. EQUILIBRIO DELLE FASI

§ 81. *Condizioni di equilibrio delle fasi* 280
§ 82. *Formula di Clapeyron — Clausius* 284
§ 83. *Punto critico* 286
§ 84. *Legge degli stati corrispondenti* 289

CAPITOLO IX. SOLUZIONI

§ 85. *Sistemi composti di particelle diverse* 292
§ 86. *Regola delle fasi* 293
§ 87. *Soluzioni deboli* 295
§ 88. *Pressione osmotica* 296
§ 89. *Contatto tra le fasi del solvente* 298
§ 90. *Equilibrio rispetto al soluto* 300
§ 91. *Emanazione di calore e variazione del volume nel dissolvimento* . . . 303
§ 92. *Soluzioni di elettroliti forti* 306
§ 93. *Miscela di gas perfetti* 309
§ 94. *Miscela di isotopi* 312
§ 95. *Pressione del vapore sopra una soluzione concentrata* 314
§ 96. *Disuguaglianze termodinamiche nelle soluzioni* 317
§ 97. *Curve di equilibrio* 320
§ 98 *Esempi di diagrammi di stato* 326
§ 99. *Intersezione delle curve singolari della superficie di equilibrio* . . . 331
§ 100. *Gas e liquido* 333

CAPITOLO X. REAZIONI CHIMICHE

§ 101. *Condizione di equilibrio chimico* . . . . . p. 337
§ 102. *Legge di azione di massa* 338
§ 103. *Calore di reazione* 342
§ 104. *Equilibrio di ionizzazione* 345
§ 105. *Equilibrio rispetto alla formazione di coppie* 347

CAPITOLO XI. PROPRIETÀ DELLA MATERIA A DENSITÀ MOLTO ALTE

§ 106. *Equazione di stato della materia ad alte densità* 350
§ 107. *Equilibrio di grandi masse* 353
§ 108. *Energia di un grave* 361
§ 109. *Equilibrio di una sfera neutronica* 363

CAPITOLO XII. FLUTTUAZIONI

§ 110. *Distribuzione di Gauss* 368
§ 111. *Distribuzione di Gauss per piú grandezze* 371
§ 112. *Fluttuazioni delle grandezze termodinamiche fondamentali* 374
§ 113. *Fluttuazioni in un gas perfetto* 381
§ 114. *Formula di Poisson* 383
§ 115. *Fluttuazioni nelle soluzioni* 385
§ 116. *Correlazione spaziale tra le fluttuazioni della densità* 387
§ 117. *Correlazione tra le fluttuazioni della densità di un gas degenere* 391
§ 118. *Correlazione tra le fluttuazioni nel tempo* 397
§ 119. *Correlazione temporale tra le fluttuazioni di piú grandezze* 400
§ 120. *Simmetria dei coefficienti cinetici* 403
§ 121. *Funzione di dissipazione* 406
§ 122. *Decomposizione spettrale delle fluttuazioni* 410
§ 123. *Suscettività generalizzata* 416
§ 124. *Teorema della fluttuazione dissipativa* 423
§ 125. *Teorema della fluttuazione dissipativa per piú grandezze* 429
§ 126. *Espressione operatoriale della suscettività generalizzata* 434
§ 127. *Fluttuazioni della flessione delle molecole lunghe* 437

CAPITOLO XIII. SIMMETRIA DEI CRISTALLI

§ 128. *Elementi di simmetria di un reticolo cristallino* 442
§ 129. *Reticolo di Bravais* 444
§ 130. *Sistemi cristallini* 446
§ 131. *Classi cristalline* 451
§ 132. *Gruppi spaziali* 453
§ 133. *Reticolo inverso* 455
§ 134. *Rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali* 458
§ 135. *Simmetria rispetto all'inversione del tempo* 465
§ 136. *Proprietà di simmetria delle oscillazioni normali di un reticolo cristallino* 470

§ 137. *Strutture con periodicità a una e due dimensioni* . . . . . p. 475
§ 138. *Funzione di correlazione in sistemi bidimensionali* 479
§ 139. *Simmetria rispetto all'orientazione delle molecole* 482
§ 140. *Cristalli liquidi nematici e colesterici* 483
§ 141. *Fluttuazioni nei cristalli liquidi* 486

CAPITOLO XIV. TRANSIZIONI DI FASE DI SECONDA SPECIE E FENOMENI CRITICI

§ 142. *Transizioni di fase di seconda specie* 490
§ 143. *Salto di calore specifico* 495
§ 144. *Influenza di un campo esterno sulla transizione di fase* 500
§ 145. *Cambiamento di simmetria per una transizione di fase di seconda specie* 504
§ 146. *Fluttuazioni del parametro d'ordine* 517
§ 147. *Operatore di Hamilton efficace* . 524
§ 148. *Indici critici* 529
§ 149. *Invarianza di scala* 535
§ 150. *Punti isolati e punti critici di una transizione continua* 540
§ 151. *Transizione di fase di seconda specie in un reticolo a due dimensioni* 545
§ 152. *Teoria del punto critico di Van der Waals* 554
§ 153. *Teoria fluttuazionale del punto critico* 559

CAPITOLO XV. SUPERFICI

§ 154. *Tensione superficiale* 566
§ 155. *Tensione superficiale dei cristalli* 569
§ 156. *Pressione superficiale* 572
§ 157. *Tensione superficiale delle soluzioni* 574
§ 158. *Tensione superficiale delle soluzioni di elettroliti forti* 576
§ 159. *Adsorbimento* 578
§ 160. *Bagnatura* 579
§ 161. *Angolo di raccordo* 582
§ 162. *Creazione di germi per transizioni di fase* 584
§ 163. *Impossibilità di esistenza di fasi nei sistemi unidimensionali* . . . 588

Indice analitico 589

Prefazione

La presente edizione del libro è stata notevolmente rielaborata ed ampliata; ho fatto questo lavoro insieme a L. P. Pitaevskij.

Sono stati aggiunti nuovi paragrafi relativi alle proprietà magnetiche dei gas, alla termodinamica del plasma degenere, ai cristalli liquidi, alla teoria fluttuazionale delle transizioni di fase di seconda specie e dei fenomeni critici. Sono stati sostanzialmente ampliati i capitoli dedicati ai solidi e alla simmetria dei cristalli; in particolare, si dà un'esposizione piú particolareggiata della teoria delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali nell'applicazione alla fisica dello stato cristallino. Inoltre, sono stati riveduti ed ampliati i paragrafi dedicati al teorema della fluttuazione dissipativa.

Al tempo stesso, dal libro sono stati eliminati alcuni paragrafi dedicati alla teoria dei liquidi quantistici e alla teoria ad essa connessa dei gas reali debolmente degeneri. La fisica dei liquidi quantistici, basata e notevolmente sviluppata nelle ricerche sperimentali pionieristiche di P. L. Kapitsa e nei lavori teorici di L. D. Landau, si è trasformata attualmente in un vasto settore, la cui importanza esula dal suo oggetto di studio originario: isotopi liquidi dell'elio. La teoria dei liquidi quantistici deve occupare oggi un suo posto a parte nell'esposizione del corso generale di fisica teorica, e alcuni paragrafi che trattavano questa teoria nelle prime edizioni del libro sono oggi insufficienti.

Notevolmente ampliati, essi saranno inclusi in un altro volume del presente Corso (Fisica statistica, parte seconda) *su cui sto lavorando in collaborazione con L. P. Pitaevskij. Questo volume tratterà anche in dettaglio il metodo delle funzioni di Green e la tecnica dei diagrammi, che hanno determinato in misura considerevole lo svillupo della fisica statistica nei due ultimi decenni. La necessità di riunire questi problemi (cosí come alcuni altri) in un volume separato è dovuta non solo al*

fatto che la loro esposizione in questo libro aumenterebbe troppo le sue dimensioni e modificherebbe seriamente la sua impostazione, ma anche al fatto che questi problemi, per loro natura, sono legati essenzialmente all'idrodinamica e all'elettrodinamica macroscopica (per esempio, trattando la teoria microscopica della superconduttività conviene partire dalla già nota teoria macroscopica di questo fenomeno). Per la stessa ragione il nuovo libro deve essere preceduto dalla meccanica e dall'elettrodinamica dei mezzi continui.

La prima versione del presente libro (che conteneva allora soltanto l'esposizione della statistica classica) uscì nel 1938. Al lettore moderno potrà sembrare strano che l'utilizzazione del metodo generale di Gibbs richiese già negli anni '30 un'argomentazione analoga a quella riprodotta nell'estratto dalla prefazione alle prime edizioni del libro. Proprio nell'esposizione dei princípi generali e delle numerose applicazioni della statistica si manifestò la straordinaria capacità di L. D. Landau di affrontare il problema in tutta la sua vastità e di indovinare la via piú retta ed efficace per ottenere tutti i risultati della teoria, grandi e piccoli.

Infine, a nome di L. P. Pitaevskij e mio vorrei ringraziare sinceramente I. E. Dzjalošinskij, I. M. Lifšits e V.-L. Pokrovskij per le innumerevoli consultazioni delle questioni legate alla rielaborazione del presente volume.

Mosca, gennaio 1976

E. M. Lifšits
Istituto di Problemi Fisici
dell'Accademia delle Scienze dell'URSS

Dalla prefazione alle prime edizioni russe

Tra i fisici è abbastanza diffuso l'errore di credere che la fisica statistica sia un settore meno fondato della fisica teorica. Si è soliti fare riferimenti al fatto che alcune deduzioni della statistica non sono dimostrate rigorosamente dal punto di vista matematico, dimenticando che anche tutti gli altri settori della fisica teorica contengono dimostrazioni poco rigorose, il che non si considera come segno di una fondatezza insufficiente di questi settori.

La fisica statistica, creata da Clausius, Maxwel e Boltzmann, è stata trasformata grazie ai lavori di Gibbs in un sistema logicamente articolato e fondato. Gibbs ha dato un metodo generale applicabile, in linea di principio, a tutti i problemi che si possono porre di fronte alla fisica statistica. Purtroppo, il metodo di Gibbs non ha avuto una diffusione dovuta. Il difetto principale della maggioranza dei libri dedicati alla fisica statistica è che i loro autori, invece di accettare questo metodo generale come base, ne parlano solo a proposito.

La statistica e la termodinamica costituiscono un unico insieme. Tutti i concetti e le grandezze della termodinamica provengono in modo più naturale, semplice e rigoroso dai concetti della statistica. Anche se i princípi generali della termodinamica possono essere formulati senza la statistica, la loro applicazione ai casi concreti richiede comunque che sia applicata la statistica.

Ci siamo sforzati di dare nel libro proposto un'esposizione sistematica della fisica statistica insieme alla termodinamica. Abbiamo accettato come base il metodo di Gibbs. Tutti i problemi concreti della termodinamica e della statistica sono stati indagati mediante metodi generali. Nelle dimostrazioni abbiamo teso non al rigore matematico, cosa in generale poco raggiungibile in fisica teorica, ma soprattutto a sottolineare il legame reciproco tra le diverse affermazioni fisiche.

Nell'esporre i fondamenti della statistica classica consideriamo sin dall'inizio la distribuzione statistica per piccole parti dei sistemi (sottosistemi) e non per sistemi isolati in blocco. Un tale metodo corrisponde esattamente ai problemi ed agli scopi fondamentali della statistica fisica e permette di evitare completamente l'ipotesi ergodica e altre che, in realtà, sono qui inessenziali.

Il gas perfetto è trattato dal punto di vista dei metodi generali come un caso particolare. Pertanto non esponiamo il metodo di Boltzmann in quanto tale. Di per sé, questo metodo non può essere giustificato separatamente: in particolare, è difficile giustificare l'introduzione delle probabilità a priori. Quanto all'espressione di Boltzmann per l'entropia di un gas perfetto, essa è ricavata dalle formule generali del metodo di Gibbs.

1937-1939

L. Landau, E. Lifšits

Alcune notazioni

L'accento circonflesso sopra la lettera indica un operatore

Spazio delle fasi

p, q: gli impulsi e le coordinate generalizzati
$dp\ dq = dp_1 dp_2 \ldots dp_s\, dq_1 dq_2 \ldots dq_s$: l'elemento di volume dello spazio delle fasi (s il numero di gradi di libertà)

$$d\Gamma = dp\ dq/(2\pi\hbar)^s$$

$\int' \ldots d\Gamma$: l'integrale esteso a tutti gli stati fisici diversi

Grandeze termodinamiche

Temperatura T
Volume V
Pressione P
Energia E
Entropia S
Funzione termica $W = E + PV$
Energia libera $F = E - TS$
Potenziale termodinamico $\Phi = E - TS + PV$
Potenziale termodinamico $\Omega = -PV$
Calori specifici C_p, C_v (calori specifici molecolari c_p, c_v)
Numero di particelle N
Potenziale chimico μ
Coefficiente di tensione superficiale α
Area della superficie di separazione $\mathfrak{s}$
La temperatura in tutte le formule è supposta espressa in unità energetiche (per il passaggio ai gradi vedi pagg. 52, 144)

I rimandi agli altri volumi di questo Corso sono indicati mediante i numeri relativi ai volumi stessi: I (*Meccanica*, 1975), II (*Teoria dei campi*, 1975), III (*Meccanica quantistica*, 1976), IV (*Teoria quantistica relatvista*, 1977), VII (*Teoria dell elasticita*, 1978).

Capitolo I

PRINCÍPI FONDAMENTALI DELLA STATISTICA

§ 1. *Distribuzione statistica*

La *fisica statistica*, o brevemente la *statistica*, studia le leggi particolari che reggono il comportamento e le proprietà dei corpi macroscopici, vale a dire dei corpi composti di un enorme numero di particelle: atomi e molecole. Il carattere generale di queste leggi non dipende essenzialmente dal tipo di meccanica, classica o quantistica, che si applica per descrivere il movimento delle particelle. Tuttavia in questi due casi i ragionamenti necessari per dimostrare queste leggi sono diversi; per comodità dell'esposizione, faremo prima tutti i ragionamenti supponendo valida la meccanica classica.

Scrivendo le equazioni del moto di un sistema meccanico in numero pari ai gradi di libertà ed integrandole, possiamo in linea di principio ottenere una descrizione esauriente del movimento del sistema. Però se il sistema, sia pure soggetto alle leggi della meccanica classica e costituito da un enorme numero di gradi di libertà, per l'applicazione dei metodi della meccanica bisogna scrivere e risolvere lo stesso numero di equazioni differenziali, il che è praticamente impossibile. È da sottolineare che anche se fosse possibile in generale integrare queste equazioni, sarebbe assolutamente impossibile inserire nella soluzione generale le condizioni iniziali per le velocità e le coordinate delle particelle.

A prima vista, si potrebbe concludere di qui che al crescere del numero di particelle le proprietà del sistema meccanico devono diventare indefinitamente complicate ed intricate e che è impossibile scorgere nel comportamento del corpo macroscopico traccia di alcuna legge. Ma non è cosí e, come vedremo piú avanti, per un numero molto grande di particelle compaiono nuove leggi del tutto particolari.

Queste sono le cosiddette leggi *statistiche* dovute proprio alla presenza di un gran numero di particelle che compongono il corpo, leggi in nessun caso riducibili a leggi puramente meccaniche. Il loro tratto specifico è che esse perdono senso quando si passa a un sistema meccanico con un piccolo numero di gradi di libertà. Pertan-

to, anche se il movimento di un sistema con un grande numero di gradi di libertà ubbidisce alle stesse leggi della meccanica che il movimento di un sistema con un piccolo numero di gradi di libertà, la presenza di un grande numero di gradi di libertà implica leggi qualitativamente nuove.

L'importanza della statistica tra gli altri settori della fisica teorica è dovuta al fatto che si ha spesso a che fare in natura con dei corpi macroscopici il cui comportamento non può essere completamente descritto, per le suddette ragioni, con metodi propriamente meccanici; questi corpi macroscopici sono retti da leggi statistiche.

Prima di formulare il problema fondamentale della statistica classica, dobbiamo introdurre il concetto di *spazio delle fasi* che spesso useremo nel seguito.

Sia dato un sistema meccanico macroscopico a s gradi di libertà. In altre parole, la posizione di ogni punto del sistema nello spazio è caratterizzata da s coordinate, che indicheremo con q_i, dove l'indice i assume i valori 1, 2, . . ., s. Allora lo stato del sistema sarà determinato ad un dato istante dai valori assunti, allo stesso istante dalle s coordinate q_i e dalle s velocità corrispondenti q_i. Per caratterizzare un sistema, in statistica si è soliti utilizzarne le coordinate e gli impulsi p_i anziché le velocità, poiché questo fornisce dei vantaggi notevoli. I diversi stati del sistema si possono rappresentare con i punti del cosiddetto spazio delle fasi (concetto propriamente matematico); i valori delle coordinate e degli impulsi del sistema in esame vengono portati sugli assi coordinati dello spazio delle fasi. Pertanto ogni sistema ha un proprio spazio delle fasi a $2n$ dimensioni, dove n è il numero di gradi di libertà del sistema. Ogni punto dello spazio delle fasi, che corrisponde a determinati valori delle coordinate q_i e degli impulsi p_i del sistema, rappresenta un determinato stato in cui si trova il sistema. Quando lo stato del sistema varia nel tempo, il punto corrispondente allo stato del sistema nello spazio delle fasi (che chiameremo semplicemente «punto di fase del sistema») descrive una certa curva che si chiama traiettoria delle fasi.

Consideriamo ora un corpo macroscopico o un sistema di corpi. Assumiamo isolato il sistema, non interagente cioè con nessun altro corpo. Supponiamo di separare nel sistema una parte che, pure essendo assai piccola rispetto all'intero sistema, sia a tempo stesso macroscopica; è chiaro che quando il numero di particelle è sufficientemente grande in tutto il sistema, il numero di particelle in una piccola parte può ugualmente essere assai grande. Chiameremo *sottosistemi* tali parti relativamente piccole ma macroscopiche. Il sottosistema cosí ottenuto è ancora un sistema meccanico, ma non piú isolato, in quanto soggetto ad azioni piú svariate esercitate dalle altre parti del sisteme. Poiché il numero di gradi di libertà di queste altre parti è grande, le interazioni hanno un carattere molto compli-

cato ed intricato. Pertanto lo stato del sottosistema in esame varia nel tempo anche in maniera molto complicata e confusa.

È possibile ottenere la soluzione esatta del problema del comportamento di un sottosistema soltanto risolvendo il problema meccanico relativo a tutto il sistema isolato, cioè scrivendo e risolvendo tutte le equazioni differenziali del moto per condizioni iniziali date, il che, come è stato già detto, è un cómpito irrealizzabile. Ma, per fortuna, proprio l'andamento cosí complicato dello stato dei sottosistemi che rende inapplicabili i metodi della meccanica, permette di affrontare il problema sotto un altro aspetto.

Il metodo statistico è basato sul fatto che, in forza della grande complessità e della confusione di azioni esercitate dalle altre parti del sistema, durante un intervallo di tempo sufficientemente lungo il sottosistema passerà un gran numero di volte per tutti gli stati possibili. Piú precisamente si può formulare questo nel seguente modó. Indichiamo con $\Delta p\ \Delta q$ un elemento di «volume» dello spazio delle fasi del sottosistema, corrispondente ai valori delle sue coordinate q_i e degli impulsi p_i che si trovano in piccoli intervalli Δq_i e Δp_i. Si può affermare che, durante un intervallo di tempo T sufficientemente lungo, la traiettoria delle fasi, indefinitamente complicata, passerà molte volte per ogni elemento di volume di questo genere. Sia Δt l'intervallo di tempo totale T durante il quale il sottosistema si «trova» nel dato elemento $\Delta p\ \Delta q$ delle fasi [1]). Quando il tempo totale T cresce indefinitamente, il rapporto $\Delta t/T$ tende a un limite finito

$$w = \lim_{T\to\infty} \frac{\Delta t}{T}. \tag{1,1}$$

Questa grandezza può evidentemente essere considerata come la probabilità che, osservando il sottosistema in qualsiasi istante, possiamo trovarlo nel dato elemento $\Delta p\ \Delta q$ dello spazio delle fasi.

Quando l'elemento dello spazio delle fasi[2])

$$dq\ dp = dq_1 dq_2 \ldots dq_s\ dp_1 dp_2 \ldots dp_s \tag{1,2}$$

è infinitesimo, si può introdurre la probabilità dw degli stati che sono rappresentati dai punti in questo elemento di volume, cioè la probabilità che le coordinate q_i e gli impulsi p_i assumano valori compresi nei dati intervalli infinitesimi q_i, p_i e $q_i + dq_i$, $p_i + dp_i$. La probabilità dw si può scrivere nella forma

$$dw = \rho\,(p_1, \ldots, p_s, q_1, \ldots, q_s)\ dp\ dq, \tag{1,3}$$

[1]) Per brevità, come al solito diremo che il sistema «si trova nell'elemento $\Delta p\ \Delta q$ dello spazio delle fasi», supponendo con questo che il sistema si trovi in stati che corrispondono a punti dello spazio delle fasi che rappresentano questo elemento.

[2]) Nel seguito indicheremo simbolicamente con dp e dq il prodotto dei differenziali rispettivamente di tutti gli impulsi e di tutte le coordinate.

dove $\rho(p_1, \ldots, p_s, q_1, \ldots, q_s)$ è una funzione di tutte le coordinate e gli impulsi (per brevità, la scriveremo $\rho(p, q)$ o semplicemente ρ). La funzione ρ che funge da « densità » di distribuzione delle probabilità nello spazio delle fasi si chiama *funzione di distribuzione statistica* (o brevemente, funzione di distribuzione) del corpo in esame. La funzione di distribuzione deve, evidentemente, soddisfare alla cosiddetta *condizione di normalizzazione*

$$\int \rho \, dp \, dq = 1 \tag{1,4}$$

(l'integrale è esteso a tutto lo spazio delle fasi) e ciò significa semplicemente che la somma delle probabilità dei diversi stati possibili deve essere pari a uno.

Sottolineiamo un fatto di importanza essenziale in statistica. La distribuzione statistica del sottosistema in esame non dipende dallo stato iniziale di un'altra piccola parte appartenente allo stesso sistema, poiché l'azione di questo stato iniziale sarà completamente soppressa, durante un intervallo di tempo sufficientemente lungo, dall'azione esercitata dalle altre parti molto piú grandi. La distribuzione statistica non dipende neanche dallo stato iniziale del piccolo sottosistema scelto, poiché quest'ultimo passa col tempo per tutti gli stati possibili, ciascuno dei quali può essere assunto come stato iniziale. Quindi, si può determinare la distribuzione statistica per le piccole parti del sistema, senza risolvere il problema meccanico e tenendo conto delle condizioni iniziali dell'intero sistema.

La ricerca della distribuzione statistica per ogni sottosistema costituisce il problema fondamentale della statistica. Quando si parla di « piccole parti » di un sistema isolato, bisogna tener presente che i corpi macroscopici con cui si ha a che fare sono anch'essi delle « piccole parti » di un grande sistema isolato composto di questi corpi e dell'ambiente circostante in cui i corpi si trovano.

Se il detto problema è risolto, quindi se la distribuzione statistica del sottosistema in esame è nota, allora si possono calcolare le probabilità che grandezze fisiche diverse assumano diversi valori dipendenti dagli stati del sottosistema (vale a dire dai valori delle sue coordinate q e degli impulsi p). Si può anche calcolare il valore medio di una grandezza $f(p, q)$, che si ottiene moltiplicandone i valori possibili per le corrispondenti probabilità ed integrando su tutti gli stati. Indicando il valore medio con un trattino sopra la lettera, possiamo scrivere la formula

$$\bar{f} = \int f(p, q) \, \rho(p, q) \, dp \, dq \tag{1,5}$$

che permette di calcolare i valori medi delle diverse grandezze mediante la funzione di distribuzione statistica [1]).

Il calcolo del valore medio con la funzione di distribuzione (o meglio, la *media statistica*) esenta dalla necessità di seguire la variazione nel tempo del valore medio effettivo della grandezza fisica $f(p, q)$. Al tempo stesso, è evidente che, in virtú del concetto di probabilità definito dalla formula (1, 1), la media statistica equivale completamente alla media sul tempo. Questo significherebbe che, seguendo l'andamento nel tempo di una grandezza, bisognerebbe costruire la funzione $f = f(t)$; cosicché il valore medio sarebbe definito come segue:

$$\bar{f} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t)\, dt.$$

Da quanto detto segue che la statistica permette di trarre conclusioni e di fare previsioni sul comportamento dei corpi macroscopici, che hanno carattere probabilistico. In questo risiede la differenza tra la statistica e la meccanica (classica), le cui conclusioni sono puramente univoche. Occorre però sottolineare che il carattere probabilistico dei risultati della statistica proviene di per sé non dalla natura degli oggetti in esame, ma dal fatto che questi risultati si ottengono a partire da un numero di dati minore di quello che sarebbe necessario per la descrizione meccanica completa (non occorre conoscere i valori iniziali di tutte le coordinate e degli impulsi).

Ma nella pratica, quando la statistica si applica ai corpi macroscopici, il suo carattere probabilistico in generale non si manifesta. Questo si spiega con il fatto che, osservando un corpo macroscopico (che si trova in condizioni esterne stazionarie, indipendenti cioè dal tempo) durante un intervallo di tempo sufficientemente lungo, tutte le grandezze fisiche che caratterizzano il corpo risultano praticamente costanti (uguali ai valori medi) e molto raramente subiscono variazioni notevoli; si tratta ovviamente delle grandezze *macroscopiche* che caratterizzano il corpo in blocco o le sue singole parti ugualmente macroscopiche e non le particelle isolate [2]). Questo fatto, di importanza essenziale in statistica, segue da considerazioni assai

---

[1]) In questo libro designamo la media mediante un trattino sopra la lettera o mediante parentesi angolare: $\bar{f}$ ovvero $\langle f \rangle$, il che è dovuto solo alla semplificazione della scrittura delle formule. Il secondo metodo è preferibile per la scrittura dei valori medi delle espressioni ingombre.

[2]) Diamo un esempio che mostra chiaramente quanto sia precisa questa regola. Se in un gas si separa una porzione contenente, per esempio, 1/100 grammomole, risulta che lo scarto medio relativo dell'energia di questa quantità di materia dal suo valore medio costituisce all'incirca 10^{-11}. La probabilità di determinare (con una sola misura) uno scarto relativo dell ordine di 10^{-6} è data da un numero estremamente piccolo pari circa a $10^{-3 \cdot 10^{18}}$.

generali (che saranno esposte nel prossimo paragrafo) ed è vero, a maggior ragione, quanto piú grande e complicato è il corpo in esame. Usando la terminologia della distribuzione statistica, possiamo dire che, se mediante la funzione $\rho(p, q)$ costruiamo la funzione di distribuzione delle probabilità dei diversi valori della grandezza $f(p, q)$, questa funzione avrà un massimo molto netto per $f = \bar{f}$ e differirà notevolmente da zero soltanto nell'intorno immediato del punto di massimo.

Pertanto la statistica permette di calcolare i valori medi delle grandezze che caratterizzano i corpi macroscopici e di fare quindi previsioni che si verificano con molta precisione per la maggior parte di un intervallo di tempo sufficientemente lungo in modo che l'influenza dello stato iniziale del corpo sia smorzata. In questo senso, le previsioni della statistica assumono carattere non probabilistico, ma praticamente determinato. (Tenendone conto, nel seguito non useremo quasi mai un trattino sopra la lettera considerando i valori medi delle grandezze macroscopiche.)

Se un sistema macroscopico isolato si trova in uno stato in cui per ogni sua parte (che è anch'essa un corpo macroscopico) le grandezze fisiche macroscopiche sono uguali con buona approssimazione ai loro valori medi, si dice che il sistema si trova in *stato di equilibrio statistico* (detto anche equilibrio *termodinamico* o *termico*). Si vede da quanto detto che se si osserva un sistema macroscopico isolato durante un intervallo di tempo sufficientemente lungo, per la maggior parte di questo tempo il sistema si troverà in equilibrio statistico. Se ad un istante iniziale il sistema macroscopico isolato non si trova in equilibrio statistico (per esempio, portato artificialmente fuori dall'equilibrio sotto un'azione esterna e poi abbandonato a se stesso, cioè diventato di nuovo un sistema isolato), in seguito esso necessariamente ritornerà verso questo stato di equilibrio. Si chiama *tempo di rilassamento* l'intervallo di tempo in cui il sistema deve necessariamente passare all'equilibrio statistico. Parlando sopra di intervalli di tempo «sufficientemente lunghi», abbiamo sottinteso intervalli di tempo lunghi rispetto al tempo di rilassamento.

La teoria dei processi di passaggio allo stato di equilibrio si chiama *cinetica*; essa non è trattata propriamente dalla statistica, che studia sistemi in equilibrio statistico.

§ 2. *Indipendenza statistica*

I sottosistemi di cui si è parlato nel § 1 non sono di per sé isolati. Viceversa, sono in interazione continua con le altre parti del sistema. Ma poiché queste parti, piccole rispetto al sistema intero, sono anch'esse corpi macroscopici, possiamo assumere che in intervalli di tempo non troppo lunghi si comportino pressappoco come sistemi

isolati. Infatti, sono prevalentemente le particelle che si trovano in prossimità della superficie del sottosistema ad entrare in interazione con le parti circostanti. Ma il numero relativo di queste particelle rispetto al numero totale di particelle del sottosistema diminuisce rapidamente quando le sue dimensioni aumentano; inoltre, se il sottosistema è sufficientemente grande, l'energia di interazione con le parti circostanti sarà piccola rispetto alla sua energia interna. Possiamo quindi affermare che i sottosistemi sono *quasi-isolati*. Sottolineiamo ancora una volta che il sottosistema può considerarsi quasi-isolato soltanto in un intervallo di tempo non troppo lungo. Ma in un intervallo di tempo sufficientemente lungo l'effetto dell'interazione tra i sottosistemi, comunque debole sia, si manifesterà necessariamente. Inoltre, è proprio questa interazione relativamente debole a ristabilire finalmente l'equilibrio statistico.

Il fatto che si può assumere debole l'interazione tra i diversi sottosistemi permette anche di considerare questi sottosistemi statisticamente indipendenti. L'*indipendenza statistica* significa che lo stato in cui si trova uno dei sottosistemi non influisce affatto sulle probabilità che gli altri sottosistemi si trovino in diversi stati.

Consideriamo due sottosistemi e supponiamo che $dp^{(1)}\,dq^{(1)}$ e $dp^{(2)}\,dq^{(2)}$ siano gli elementi di volume nei rispettivi spazi delle fasi. Se si considera l'insieme dei due sottosistemi come un sottosistema composto, matematicamente l'indipendenza statistica dei sottosistemi significa che la probabilità che il sottosistema composto si trovi nell'elemento di volume di fase $dp^{(1\,2)}\,dq^{(1\,2)} = dp^{(1)}dq^{(1)} \times \times\, dp^{(2)}\,dq^{(2)}$ si decompone in prodotto delle probabilità che ciascuno dei sottosistemi si trovi rispettivamente in $dp^{(1)}\,dq^{(1)}$ e $dp^{(2)}\,dq^{(2)}$, e ognuna delle probabilità dipende solo dalle coordinate e dagli impulsi del corrispondente sottosistema. Pertanto possiamo scrivere

$$\rho_{12}\,dp^{(1\,2)}\,dq^{(1\,2)} = \rho_1\,dp^{(1)}\,dq^{(1)} \cdot \rho_2\,dp^{(2)}\,dq^{(2)},$$

ovvero

$$\rho_{1\,2} = \rho_1\rho_2, \tag{2,1}$$

dove $\rho_{1\,2}$ è la distribuzione statistica del sottosistema composto, e ρ_1, ρ_2 sono le funzioni di distribuzione dei sottosistemi componenti: una relazione analoga si può anche scrivere per l'insieme di piú sottosistemi [1]).

Si può evidentemente affermare l'inverso: se la distribuzione delle probabilità per un sistema composto si decompone in prodotto, in cui ogni fattore dipende solo dalle grandezze che descrivono una delle parti del sistema, ciò vuol dire che queste parti sono statisti-

---

[1]) A condizione, naturalmente, che l'insieme dei sottosistemi sia ancora una piccola parte dell'intero sistema isolato.

camente indipendenti, e ciascuno dei fattori è proporzionale alla probabilità degli stati della parte corrispondente.

Se f_1 e f_2 sono due grandezze fisiche appartenenti a due sottosistemi diversi, dalla (2, 1) e dalla definizione dei valori medi secondo la (1,5) segue immediatamente che il valore medio del prodotto $f_1 f_2$ è uguale al prodotto dei valori medi di ciascuna delle grandezze f_1 e f_2:

$$\overline{f_1 f_2} = \bar{f}_1 \cdot \bar{f}_2. \tag{2,2}$$

Consideriamo una grandezza f appartenente a un corpo macroscopico o a una sua parte. Questa grandezza varia nel tempo, oscillando attorno al suo valore medio. Introduciamo una grandezza che caratterizzi in media la larghezza dell'intervallo di questa variazione. Non si può prendere il valore medio della differenza $\Delta f = f - \bar{f}$ come tale caratteristica, poiché la grandezza f si scosta dal suo valore medio da una parte e dall'altra, e il valore medio della differenza $f - \bar{f}$, ora positivo ora negativo, risulta essere uguale a zero, qualunque sia il numero di scostamenti notevoli di f dal suo valore medio. Conviene prendere come caratteristica richiesta il valore medio del quadrato di questa differenza. Poiché $(\Delta f)^2$ è sempre grandezza positiva, il suo valore medio tende a zero solo se anch'essa tende a zero; in altre parole, il valore medio diventa piccolo solo nel caso in cui gli scostamenti notevoli di f da $\bar{f}$ sono poco probabili. La grandezza $\langle(\Delta f)^2\rangle^{1/2}$ si chiama *fluttuazione quadratica media* della grandezza f. Sviluppando il quadrato $(f - \bar{f})^2$, troviamo che

$$\langle(\Delta f)^2\rangle = \overline{f^2} - \bar{f}^2, \tag{2,3}$$

cioè la fluttuazione quadratica media è data dalla differenza tra il quadrato medio della grandezza e il quadrato del suo valore medio.

Il rapporto $\langle(\Delta f)^2\rangle^{1/2}/\bar{f}$ si chiama *fluttuazione relativa* della grandezza f. Quanto piú piccolo è questo rapporto tanto piú trascurabile è l'intervallo di tempo in cui il corpo si trova in stati tali che lo scostamento della grandezza f dal suo valore medio costituisce parte notevole di questo ultimo.

Mostriamo che la fluttuazione relativa delle grandezze fisiche diminuisce rapidamente all'aumentare delle dimensioni (del numero di particelle) dei corpi ai quali esse si riferiscono. A questo scopo, osserviamo preventivamente che la maggioranza delle grandezze che presentano un interesse fisico sono additive; questa additività proviene dal fatto che le singole parti del corpo sono quasi-isolate e significa che il valore di una grandezza per l'intero corpo è pari alla somma dei valori della grandezza per le sue singole parti (macroscopiche). Infatti, poiché, come è stato già detto, le energie interne di queste parti sono grandi rispetto alle energie di interazione tra

di esse, si può assumere, con buona approssimazione, che l'energia di tutto il corpo è pari alla somma delle energie delle sue parti.

Sia f una grandezza additiva. Supponiamo che il corpo in esame sia suddiviso in numero N di piccole parti pressappoco uguali. Allora

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^{N} \bar{f}_i,$$

dove le grandezze f_i si riferiscono alle diverse parti.

È chiaro che al crescere del numero di parti $\bar{f}$ cresce quasi proporzionalmente a N. Determiniamo ora la fluttuazione quadratica media della grandezza f. Abbiamo

$$\langle(\Delta f)^2\rangle = \langle(\sum_i \Delta f_i)^2\rangle.$$

Ma, in virtú dell'indipendenza statistica delle diverse parti del corpo, il valore medio dei prodotti è

$$\overline{\Delta f_i \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 \quad (i \neq k)$$

(poiché ogni $\overline{\Delta f_i}$ è uguale a zero). Quindi

$$\langle(\Delta f)^2\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle(\Delta f_i)^2\rangle. \tag{2,4}$$

Di qui segue che al crescere di N il quadrato medio $\langle(\Delta f)^2\rangle$ cresce anche proporzionalmente a N. La fluttuazione, invece, è inversamente proporzionale a $\sqrt{N}$, vale a dire

$$\frac{\langle(\Delta f)^2\rangle^{1/2}}{\bar{f}} \backsim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{2,5}$$

D'altra parte, se conveniamo di suddividere un corpo omogeneo in piccoli regioni, è evidente che il numero di queste regioni sarà proporzionale al numero totale di particelle (molecole) contenute nel corpo. Quindi, il risultato ottenuto si può enunciare nel seguente modo: la fluttuazione relativa di ogni grandezza additiva f decresce proporzionalmente all'inverso della radice quadrata del numero di particelle contenute nel corpo macroscopico e, di conseguenza, per un numero sufficientemente grande di particelle si può assumere che la grandezza f è praticamente indipendente dal tempo ed uguale al suo valore medio. Questa conclusione è stata già utilizzata nel paragrafo precedente.

§ 3. *Teorema di Liouville*

Torniamo allo studio delle proprietà della funzione di distribuzione statistica.

Supponiamo che stiamo osservando un certo sottosistema durante un intervallo di tempo sufficientemente lungo. Suddividiamo questo

intervallo di tempo in un numero molto grande (al limite infinito) di piccoli intervalli uguali divisi con gli istanti t_1, t_2, . . . A ciascuno di questi istanti il sottosistema in esame sarà rappresentato da un punto nel suo spazio delle fasi (chiameremo questi punti A_1, A_2, A_3, . . .). L'insieme dei punti cosí ottenuti sarà distribuito nello spazio delle fasi con una densità che al limite è proporzionale in ogni punto al valore della funzione di distribuzione ρ (p, q) la quale, per definizione, permette di determinare le probabilità dei diversi stati del sottosistema.

Anziché considerare i punti che rappresentano gli stati di un sottosistema nei diversi istanti t_1, t_2, . . . si può, in modo puramente formale, considerare contemporaneamente un numero molto grande (al limite infinito) di sottosistemi identici [1]) che si trovano ad un istante arbitrario ($t = 0$, per esempio) in stati rappresentati dai punti A_1, A_2, . . .

Seguiamo ora il movimento ulteriore dei punti dello spazio delle fasi, che rappresentano gli stati dei sottosistemi, durante un intervallo di tempo non troppo lungo ma tale che il sottosistema quasi-isolato possa essera considerato, con buona approssimazione, come un sottosistema isolato. Allora lo spostamento dei punti avverrà secondo le equazioni della meccanica che contengono le coordinate e gli impulsi delle particelle del sottosistema.

È chiaro che ad ogni istante t, come pure all'istante $t = 0$, tutti questi punti saranno distribuiti nello spazio delle fasi secondo la stessa funzione di distribuzione ρ (p, q). In altre parole, i punti di fase si spostano nel tempo in modo tale che la densità di distribuzione resti invariante in ogni punto e sia proporzionale al valore corrispondente di ρ.

In modo puramente formale, si può considerare questo spostamento dei punti di fase come corrente stazionaria di «gas» nello spazio delle fasi a $2s$ dimensioni ed applicarvi la ben nota equazione di continuità che esprime l'invarianza del numero totale di «particelle» (qui dei punti di fase) del gas. L'equazione di continuità ha la forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

(ρ la densità, $\mathbf{v}$ la velocità del gas), e per una corrente stazionaria si scrive:

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

---

[1]) Un insieme di sistemi identici di questo genere è usualmente chiamato *insieme statistico*.

Generalizzando quest'ultima equazione al caso di uno spazio a più dimensioni, si può evidentemente scrivere:

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0.$$

Qui le « coordinate » x_i corrispondono alle coordinate q ed agli impulsi p e le « velocità » $v_i = \dot{x}_i$ alle derivate rispetto al tempo $\dot{q}$ e $\dot{p}$ che sono determinate dalle equazioni della meccanica. Abbiamo quindi

$$\sum_{i=1}^{s} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = 0.$$

Calcolando le derivate, scriviamo

$$\sum_{i=1}^{s} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^{s} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0. \qquad (3,1)$$

Scrivendo le equazioni della meccanica nella forma di Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

dove $H = H(p, q)$ è l'hamiltoniana del sottosistema in esame, vediamo che

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \, \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Quindi il secondo termine a primo membro della (3,1) si annulla identicamente. Il primo termine è invece la derivata totale rispetto al tempo della funzione di distribuzione. Abbiamo quindi

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \qquad (3,2)$$

Siamo giunti quindi ad una conclusione molto importante: la funzione di distribuzione è costante lungo le traiettorie dello spazio delle fasi del sottosistema (il cosiddetto *teorema di Liouville*); ricordiamo che, poiché si parla di sottosistemi quasi-isolati, il risultato ottenuto è valido solo per intervalli di tempo non troppo lunghi, in cui il sottosistema si comporta con sufficiente approssimazione come un sistema isolato.

§ 4. *Ruolo dell'energia*

Dal teorema di Liouville segue immediatamente che la funzione di distribuzione deve esprimersi solo con combinazioni delle variabili p, q che restino costanti nel movimento del sottosistema isolato. Queste quantità sono invarianti meccanici o *integrali primi*; sono, come è noto, gli integrali primi delle equazioni del moto. Si può quindi dire che la funzione di distribuzione, essendo una funzione degli invarianti meccanici, è essa stessa un integrale primo del moto.

Risulta possibile ridurre considerevolmente il numero di integrali primi dai quali può dipendere la funzione di distribuzione. A tale fine bisogna tener presente che la distribuzione ρ_{12} per l'insieme di due sottosistemi è pari al prodotto delle funzioni di distribuzione ρ_1 e ρ_2 dei sottosistemi presi separatamente: $\rho_{12} = \rho_1\rho_2$ (vedi la (2,1)). Pertanto

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \tag{4,1}$$

cioè il logaritmo della funzione di distribuzione è una grandezza additiva. Quindi siamo giunti alla conclusione che il logaritmo della funzione di distribuzione deve essere non solo un integrale primo ma un integrale primo additivo.

Come è noto dalla meccanica, esistono in tutto sette integrali primi del moto additivi indipendenti: energia, tre componenti del vettore impulso e tre componenti del vettore momento angolare. Indichiamo queste grandezze per l'a-esimo sottosistema (come funzioni delle coordinate e degli impulsi delle sue particelle) rispettivamente con $E_a(p, q)$, $\mathbf{P}_a(p, q)$, $\mathbf{M}_a(p, q)$. L'unica combinazione additiva di queste grandezze è una combinazione lineare della forma

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \gamma \mathbf{P}_a(p, q) + \delta \mathbf{M}_a(p, q); \tag{4,2}$$

i coefficienti α_a, β, γ, δ sono costanti ed, inoltre, β, γ e δ devono essere gli stessi per tutti i sottosistemi del sistema isolato in esame.

Nel seguito torneremo allo studio dettagliato della distribuzione (4,2) (capitolo III). Per il momento il fatto piú importante è che il coefficiente α_a è semplicemente la costante di normalizzazione determinata dalla condizione $\int \rho_a dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$. Quanto alle costanti β, γ, δ (sette in tutto), esse possono evidentemente essere determinate da sette valori costanti degli integrali primi additivi di tutto il sistema isolato.

Si arriva cosí a una conclusione molto importante in statistica. I valori degli integrali primi del moto additivi (energia, impulso e momento angolare) determinano completamente le proprietà statistiche del sistema isolato, cioè le distribuzioni statistiche di tutti i suoi sottosistemi e quindi i valori medi delle loro grandezze

fisiche. Questi sette integrali primi additivi sostituiscono un'inimmaginabile moltitudine di dati (condizioni iniziali) che occorrerebbero per una descrizione meccanica.

Le considerazioni precedenti permettono immediatamente di ricavare per un sistema isolato una funzione di distribuzione semplice, adatta alla descrizione delle sue proprietà statistiche. Poiché, come già sappiamo, i valori degli integrali primi non additivi non influiscono su queste proprietà, per la descrizione di queste ultime si può utilizzare ogni funzione ρ che dipenda solo dai valori degli integrali primi additivi e soddisfi al teorema di Liouville. La più semplice di queste funzioni è ρ = costante per tutti i punti dello spazio delle fasi, corrispondenti ai valori costanti assegnati dell'energia (E_0), dell'impulso ($\mathbf{P}_0$) e del momento angolare ($\mathbf{M}_0$) del sistema (indipendentemente dai valori degli integrali non additivi), e $\rho = 0$ per tutti gli altri punti. È ovvio che la funzione così definita resta, in ogni caso, costante lungo la traiettoria nello spazio delle fasi del sistema, vale a dire soddisfa al teorema di Liouville.

Ma questa formulazione non è, tra l'altro, del tutto esatta. Infatti, i punti determinati dalle equazioni

$$E(p, q) = E_0, \qquad \mathbf{P}(p, q) = \mathbf{P}_0, \qquad \mathbf{M}(p, q) = \mathbf{M}_0 \qquad (4,3)$$

costituiscono una certa varietà a $2s - 7$ dimensioni (e non a $2s$ dimensioni come per un volume). Quindi, perché l'integrale $\int \rho \, dp \, dq$ sia diverso da zero, la funzione $\rho(p, q)$ deve diventare infinita in questi punti. La scrittura esatta della funzione di distribuzione per un sistema isolato è

$$\rho = \text{costante} \cdot \delta(E - E_0)\, \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0)\, \delta(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0). \qquad (4,4)$$

La presenza della funzione δ[1]) assicura l'annullamento di ρ in tutti i punti dello spazio delle fasi in cui almeno una delle grandezze E, $\mathbf{P}$, $\mathbf{M}$ non sia uguale al suo valore assegnato E_0, $\mathbf{P}_0$, $\mathbf{M}_0$. Quanto all'integrale di ρ esteso ad un volume dello spazio delle fasi contenente almeno parte della suddetta varietà di punti, esso è finito. La distribuzione (4,4) è detta *microcanonica* [2]).

L'impulso e il momento angolare di un sistema isolato sono completamente legati al suo moto: tale moto sarà di traslazione

---

[1]) Per la definizione e le proprietà della funzione δ vedi III, § 5.

[2]) Sottolineiamo ancora una volta che questa distribuzione non è una distribuzione propriamente statistica di un sistema isolato. Prendere questa distribuzione come effettiva equivale all'affermazione che la traiettoria nello spazio delle fasi di un sistema isolato in un intervallo di tempo sufficientemente lungo passa arbitrariamente vicino ad ogni punto della varietà determinata dalle equazioni (4, 3). Ma questa affermazione (nota col nome di *ipotesi ergodica*) non è in generale vera.

uniforme e di rotazione uniforme. Pertanto possiamo dire che lo stato statistico di un sistema che compie un dato moto dipende solo dalla sua energia. Quindi, l'energia assume in statistica un ruolo del tutto particolare.

Nel seguito, per escludere completamente il momento angolare e l'impulso, si può applicare il seguente artifizio: supponiamo che il sistema sia contenuto in una «cassa» rigida ed utilizziamo un sistema di coordinate in cui la «cassa» sia in quiete. In queste condizioni il momento angolare e l'impulso non sono piú in generale integrali primi e l'unico integrale primo additivo resta l'energia; al tempo stesso, la presenza della «cassa» non influisce evidentemente sulle proprietà statistiche delle piccole parti (sottosistemi) del sistema. Quindi, per i logaritmi delle funzioni di distribuzione dei sottosistemi si avrà, al posto della (4,2), un'espressione ancora piú semplice

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a (p, q). \tag{4,5}$$

La distribuzione microcanonica per tutto il sistema si scriverà nella forma

$$\rho = \text{costante} \cdot \delta (E - E_0). \tag{4,6}$$

Abbiamo supposto sinora che tutto il sistema si trovi in equilibrio statistico. In altre parole, l'abbiamo considerato in intervalli di tempo maggiori rispetto al suo tempo di rilassamento. Nella pratica, però, è di solito necessario considerare il sistema in intervalli di tempo confrontabili o anche piú piccoli rispetto al tempo di rilassamento. Per grandi sistemi questo è possibile grazie alla presenza, accanto all'equilibrio statistico completo di tutto il sistema isolato, dei cosiddetti equilibri incompleti (o parziali).

Infatti, il tempo di rilassamento cresce al crescere delle dimensioni del sistema. Ne segue che alcune piccole parti del sistema arrivano autonomamente allo stato di equilibrio molto prima che si sia stabilito l'equilibrio tra le diverse piccole parti. Questo significa che ogni piccola parte del sistema viene descritta dalla sua funzione di distribuzione della forma (4,2), ma i valori dei parametri di distribuzione β, γ, δ sono diversi per le diverse parti. In questo caso si dice che il sistema si trova in *equilibrio incompleto*. L'equilibrio incompleto diventa completo col tempo, e i parametri β, γ, δ per ogni piccola parte, variando lentamente nel tempo, diventano in ultima analisi uguali per tutto il sistema isolato.

Spesso si ha a che fare anche con equilibri incompleti di altro tipo. Questi equilibri incompleti sono dovuti non alla grande differenza tra i tempi di rilassamento di tutto il sistema e delle sue piccole parti, ma alla differenza tra le velocità dei diversi processi che avvengono in tutto il sistema. Di buon esempio può servire l'equilibrio incompleto in una miscela di piú sostanze che si trovano in reazione chimica. Data la lentezza relativa delle reazioni chimiche,

l'equilibrio rispetto al movimento delle molecole si stabilisce in generale piú rapidamente che non l'equilibrio rispetto alle mutue trasformazioni tra le molecole, cioè rispetto alla composizione della miscela. Questa circostanza permette di considerare l'equilibrio incompleto della miscela come stato equilibrio (in realtà non equilibrio) per una data composizione chimica.

La presenza di equilibri incompleti permette di introdurre il concetto di *stati macroscopici* del sistema. Si chiama descrizione macroscopica di un sistema, in opposizione alla descrizione meccanica microscopica (cioè assegnazione delle coordinate e degli impulsi di tutte le particelle del sistema), l'assegnazione dei valori medi delle grandezze fisiche che determinano l'uno o l'altro stato di equilibrio incompleto del sistema. Per esempio, si possono dare i valori medi delle grandezze che caratterizzano alcune parti del sistema sufficientemente piccole ma macroscopiche, e si può supporre che ciascuna di queste parti si trovi in un suo stato di equilibrio parziale.

§ 5. *Matrice statistica*

Passando allo studio delle particolarità della statistica quantistica, osserviamo, prima di tutto, che in meccanica quantistica, cosí come nel caso classico, sarebbe inefficace affrontare il problema della determinazione del comportamento di un corpo macroscopico con metodi propriamente meccanici. Una tale impostazione del problema richiederebbe di risolvere l'equazione di Schrödinger per un sistema composto di tutte le particelle del corpo, compito piú arduo ancora che non l'integrazione delle equazioni del moto classiche. Ma anche se fosse possibile trovare in qualche caso particolare la soluzione generale dell'equazione di Schrödinger, sarebbe assolutamente impossibile scegliere e scrivere la soluzione particolare che soddisfi alle condizioni concrete del problema, poiché questa soluzione sarebbe caratterizzata dai valori di un'enorme quantità di numeri quantici diversi. Inoltre, come vedremo piú avanti, il concetto di stato stazionario per un corpo macroscopico diventa, sotto certi aspetti, convenzionale; questo fatto è di grande importanza generale.

Esplicitiamo preliminarmente alcune particolarità che caratterizzano un corpo macroscopico, dal punto di vista propriamente quantistico, rispetto a sistemi composti di un numero relativamente piccolo di particelle.

Queste particolarità si traducono in una distribuzione molto densa dei livelli nello spettro degli autovalori dell'energia del corpo macroscopico. È facile capire la ragione di tale densità osservando che, a causa del gran numero di particelle del corpo, l'energia può approssimativamente essere « distribuita » tra le diverse particelle in infiniti modi. La relazione tra questo fatto e la densità dei livelli diventa particolarmente evidente se si considera, per esempio, un

corpo macroscopico: un «gas» composto di N particelle assolutamente non interagenti e contenute in un certo volume. I livelli energetici di un tale sistema corrispondono semplicemente alle somme delle energie delle diverse particelle, l'energia di ciascuna particella non potendo assumere che una infinità di valori discreti [1]). È ovvio che scegliendo in tutti i modi possibili i valori degli N termini di questa somma, ad ogni dominio piú o meno percettibile e finito dello spettro corrisponderà un gran numero dei valori possibili dell'energia del sistema, che, quindi, saranno molto vicini l'uno all'altro.

In generale, si può mostrare (vedi la (7, 18)) che il numero di livelli contenuti in un dato intervallo finito dello spettro energetico del corpo macroscopico cresce al crescere del numero di particelle in esso contenute secondo una legge esponenziale, e le distanze tra i livelli si esprimono con numeri dell'ordine 10^{-N} (dove N è un numero dello stesso ordine di grandezza del numero di particelle nel corpo), indipendentemente dall'unità di misura scelta, poiché la differenza tra le diverse unità di energia è inessenziale per un tale numero infinitesimo [2]).

A causa dell'enorme densità di livelli, un corpo macroscopico non può trovarsi mai, in realtà, in uno stato rigorosamente stazionario. Prima di tutto, è evidente che l'energia del sistema sarà «modificato» in ogni caso di un valore dell'ordine di grandezza pari all'energia di interazione tra il sistema e i corpi circostanti. Ma quest'ultima è infinitamente grande rispetto alle distanze tra i livelli, e questo vale non solo per sottosistemi «quasi-isolati», ma anche per sistemi tali che potremmo assumere rigorosamente isolati da tutti i punti di vista. È ovvio che in natura non esistono sistemi completamente isolati la cui interazione con qualsiasi corpo sia esattamente nulla; ma ogni altra interazione, anche se è sufficientemente piccola da non poter influire su nessuna proprietà del sistema, sarà ancora indefinitamente grande rispetto agli intervalli trascurabili del suo spettro energetico.

Esiste ancora un altro motivo fondato per cui un corpo macroscopico non può trovarsi, di fatto, in uno stato stazionario. Come è noto dalla meccanica quantistica, lo stato di un sistema descritto da una certa funzione d'onda compare come risultato di un determi-

---

[1]) Gli intervalli tra livelli di energia vicini di una particella sono inversamente proporzionali al quadrato delle dimensioni lineari L del volume in cui è contenuta ($\sim \hbar^2/mL^2$, dove m è la massa della particella, $\hbar$ la costante quantistica).

[2]) È da notare che le considerazioni precedenti sono inapplicabili alla parte iniziale dello spettro energetico; le distanze tra i primi livelli di energia del corpo macroscopico possono addirittura non dipendere dalle dimensioni del corpo. Ma questo fatto non modifica le deduzioni che andremo facendo: essendo riferite a una particella, le distanze tra i primi livelli di un corpo macroscopico sono indefinitamente piccole e la densità in questione può essere ottenuta anche per energie trascurabili, riferite a una particella.

nato processo di interazione del sistema in esame con un altro che, con buona approssimazione, ubbidisce alla meccanica classica. La comparsa di uno stato stazionario gode di proprietà particolari. Occorre distinguere qui l'energia E del sistema prima dell'interazione dall'energia E' dello stato creato in seguito all'interazione. Come è noto (vedi III, § 44), le imprecisioni ΔE e $\Delta E'$ sono legate alla durata Δt del processo di interazione dalla relazione

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}.$$

Gli errori ΔE e $\Delta E'$ sono in generale dello stesso ordine di grandezza e, come mostra l'esperienza, non si può ottenere che sia $\Delta E' \ll \Delta E$. Pertanto si può ugualmente affermare che $\Delta E' \sim \hbar/\Delta t$. Ma per considerare lo stato come stazionario, l'imprecisione $\Delta E'$ deve essere in ogni caso piccola rispetto alle distanze fra livelli vicini. Poiché queste distanze sono infinitesime, occorrerebbe un tempo incommensurabile $\Delta t \sim \hbar/\Delta E'$ per ricondurre un corpo macroscopico in uno stato stazionario. In altre parole, si arriva ancora alla conclusione che è impossibile realizzare uno stato rigorosamente stazionario per un corpo macroscopico.

Non si può in generale descrivere lo stato di un corpo macroscopico mediante la funzione d'onda, poiché la riserva possibile dei dati concernenti lo stato di un tale corpo è ben lungi dal corrispondere all'insieme completo di dati indispensabili per la costruzione della sua funzione d'onda. La situazione che qui viene a crearsi è in certo senso analoga a quella che si ha in statistica classica, dove l'impossibilità di tener conto di tutte le particelle del corpo rende impossibile una descrizione meccanica esatta del suo comportamento; questa analogia è però incompleta, poiché l'impossibilità di una descrizione quantistica completa e l'assenza di una funzione d'onda che descrive un corpo macroscopico possono, come abbiamo visto, avere motivi molto piú profondi.

La descrizione quantistica basata su un insieme di dati incompleto sul sistema si realizza, come è noto, con la cosiddetta *matrice densità* (vedi III, § 14). La conoscenza della matrice densità permette di calcolare la media di qualsiasi grandezza che caratterizza il sistema e le probabilità dei diversi valori della grandezza. Una descrizione incompleta significa allora che i risultati di varie misure, che possono essere previsti con una certa probabilità conoscendo la matrice densità, potrebbero, ovviamente, essere previsti con maggiore precisione e persino in modo completo conoscendo l'insieme di dati completo, relativi al sistema e sufficienti per la costruzione della sua funzione d'onda.

Non scriveremo qui le formule note dalla meccanica quantistica, che si riferiscono alla matrice densità rappresentata in coordinate, poiché questa rappresentazione non si utilizza in statistica. Tutta-

via mostriamo come si può introdurre immediatamente la matrice densità nella rappresentazione dell'energia, indispensabile per le applicazioni statistiche.

Consideriamo un sottosistema ed introduciamo il concetto di suoi «stati stazionari» che si ottengono trascurando completamente tutte le interazioni tra il sottosistema in esame e le altre parti del sistema isolato. Siano $\psi_n(q)$ le funzioni d'onda normalizzate di questi stati (senza fattore temporale), dove q indica convenzionalmente l'insieme di tutte le coordinate del sottosistema, e n l'insieme di tutti i numeri quantici che distinguono i diversi stati stazionari; indichiamo con E_n l'energia di questi stati.

Supponiamo che a un dato istante il sottosistema si trovi in un determinato stato, descritto completamente dalla funzione d'onda ψ. Quest'ultima può essere sviluppata in funzioni $\psi_n(q)$ che formano un sistema completo. Scriviamo questo sviluppo nella forma

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \tag{5,1}$$

Il valore medio di ogni grandezza f in un dato stato può, come è noto, essere calcolato a partire dai coefficienti c_n mediante la formula

$$\overline{f} = \sum_{nm} c_n^* c_m f_{nm}, \tag{5,2}$$

dove

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m \, dq \tag{5,3}$$

sono gli elementi di matrice della grandezza f ($\hat{f}$ è l'operatore corrispondente).

Il passaggio da una descrizione quantistica completa a quella incompleta del sottosistema si può considerare in un certo senso come la media sui suoi diversi stati ψ. I valori medi dei prodotti $c_n^* c_m$ daranno un insieme doppio (rispetto ai due indici) di certe grandezze, che indichiamo con w_{mn} e che non si possono piú esprimere in forma di prodotti di grandezze che costituiscono un insieme ordinario. Il valore medio della grandezza f si esprime ora con una formula del tipo

$$\overline{f} = \sum_{mn} w_{mn} f_{nm}. \tag{5,4}$$

L'insieme delle grandezze w_{mn} (che sono in generale funzioni del tempo) rappresenta la matrice densità nella rapresentazione dell'energia; in statistica essa si chiama *matrice statistica* [1]).

---

[1]) Stiamo parlando della rappresentazione dell'energia, in quanto proprio essa si usa in generale in statistica. Tuttavia non abbiamo utilizzato sinora il fatto che ψ_n sono funzioni d'onda degli stati stazionari. Pertanto è evidente

Considerando w_{mn} come elementi di matrice di un *operatore statistico* $\hat{w}$, la somma $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ sarà l'elemento di matrice diagonale del prodotto degli operatori $\hat{w}\hat{f}$, e il valore medio $\bar{f}$ si scriverà in forma di traccia (somma degli elementi diagonali) di questo operatore

$$\bar{f} = \sum_n (\hat{w}\hat{f})_{nn} = \mathrm{Tr}\,(\hat{w}\hat{f}). \tag{5,5}$$

Il vantaggio di questa scrittura è che si possono fare i calcoli con un insieme completo arbitrario di funzioni d'onda ortogonali e normalizzate: la traccia dell'operatore non dipende dalla scelta del sistema di funzioni rispetto alle quali si determinano gli elementi di matrice (vedi III, § 12).

In modo analogo si modificano anche le altre espressioni quantistiche in cui figurano le grandezze c_n: ogni volta i prodotti $c_n^* c_m$ vanno sostituiti con «valori medi» w_{mn}

$$c_n^* c_m \to w_{mn}.$$

Cosí, la probabilità che il sottosistema si trovi nell'n-esimo stato sarà uguale all'elemento diagonale corrispondente w_{nn} della matrice densità (in luogo del quadrato del modulo $c_n^* c_n$). È evidente che questi elementi, che indicheremo piú avanti con w_n, sono sempre positivi

$$w_n = w_{nn} > 0 \tag{5,6}$$

e soddisfano alla condizione di normalizzazione

$$\mathrm{Tr}\,\hat{w} = \sum_n w_n = 1 \tag{5,7}$$

(corrispondente alla condizione $\sum_n |c_n|^2 = 1$).

È da sottolineare che il valor medio sui diversi stati ψ, che sono stati introdotti ai fini di rendere evidente il passaggio da una descrizione quantistica completa a quella incompleta, ha solo un significato puramente convenzionale. In particolare, sarebbe assolutamente sbagliato ritenere che la descrizione fatta con la matrice densità corrisponda al fatto che il sottosistema può avere diverse probabilità di trovarsi in diversi stati ψ e che la media eseguita è una media su queste probabilità; una tale affermazione contraddirebbe in generale i princípi fondamentali della meccanica quantistica.

---

che allo stesso modo si può determinare la matrice densità rispetto a un qualsiasi sistema completo di funzioni d'onda.

Indichiamo anche che la normale funzione densità di coordinate $\rho(q, q')$ (vedi III, § 14) si esprime mediante la matrice w_{mn}

$$\rho(q, q') = \sum_{mn} w_{mn} \psi_n^*(q') \psi_m(q).$$

Gli stati di un sistema quantistico descritti da funzioni d'onda si chiamano talvolta *stati puri* per distinguerli dagli *stati misti*, che vengono descritti dalla matrice densità. Occorre però fare attenzione e comprendere gli stati misti nel senso suindicato.

La media, eseguita tramite la matrice statistica e determinata dalla formula (5,4), ha una duplice natura. Essa include da una parte la media legata al carattere probabilistico della descrizione quantistica, anche la piú completa, e dall'altra, la media statistica che abbiamo dovuto introdurre, poiché la nostra conoscenza dell'oggetto in esame è incompleta. Nel caso di stato puro resta solo la prima media, ma nei casi statistici figurano sempre le due medie. Tuttavia bisogna tener presente che queste due medie non si possono separare l'una dall'altra; tutta la media si esegue in modo univoco e non si può rappresentarla come risultato di due operazioni, l'una propriamente quantistica e l'altra propriamente statistica.

In statistica quantistica, la matrice statistica corrisponde alla funzione di distribuzione della statistica classica. Tutto quanto abbiamo detto nei paragrafi precedenti, relativamente alla statistica classica, del carattere praticamente determinato delle sue previsioni si riapplica nello stesso modo alla statistica quantistica. Dimostrando (§ 2) che al crescere del numero di particelle le fluttuazioni relative delle grandezze fisiche additive tendono a zero, non abbiamo fatto nessun riferimento a proprietà specifiche della meccanica classica, e quindi la dimostrazione è valida completamente anche per il caso quantistico. Quindi, possiamo affermare, come prima, che le grandezze macroscopiche restano praticamente pari ai loro valori medi.

In statistica classica, la funzione di distribuzione $\rho(p, q)$ dà immediatamente la distribuzione delle probabilità dei diversi valori delle coordinate e degli impulsi delle particelle del corpo. In statistica quantistica, invece, non è cosí: le grandezze w_n danno solo le probabilità di trovare il corpo in uno o in un altro stato quantistico, senza nessuna indicazione concreta circa i valori delle coordinate o degli impulsi delle particelle.

In virtú della natura stessa della meccanica quantistica, la statistica basata su di essa può solo trattare il problema di ricerca della distribuzione delle probabilità per le coordinate e gli impulsi separatamente e non contemporaneamente, poiché le coordinate e gli impulsi non possono in generale avere contemporaneamente valori determinati. Le distribuzioni delle probabilità richieste devono tener conto sia della indeterminazione statistica che della indeterminazione propria della descrizione quantistica come tale. Per trovare queste distribuzioni, applichiamo ragionamenti analoghi a quelli precedenti. Supponiamo prima che il corpo si trovi in uno stato quantistico puro con funzione d'onda (5,1). Allora la distribuzione delle probabilità per le coordinate sarà determinata dal

quadrato del modulo:

$$|\psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m,$$

cosicché la probabilità che le coordinate assumano valori compresi nell'intervallo $dq = dq_1 dq_2 \ldots dq_s$ è pari a $dw_q = |\psi|^2 \, dq$. Il passaggio allo stato misto si esegue sostituendo ai prodotti $c_n^* c_m$ gli elementi w_{mn} della matrice statistica e, di conseguenza, $|\psi|^2$ diventa

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m.$$

Ma, per definizione di elementi di matrice, si può scrivere

$$\sum_m w_{mn} \psi_m = \hat{w} \psi_n.$$

Pertanto

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n.$$

Ricaviamo quindi la seguente formula per la distribuzione delle probabilità delle coordinate:

$$dw_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n \cdot dq. \tag{5,8}$$

Nell'espressione cosí scritta si può utilizzare come ψ_n un qualsiasi sistema completo di funzioni d'onda normalizzate.

Determiniamo ora la distribuzione delle probabilità degli impulsi. Gli stati quantistici in cui tutti gli impulsi hanno valori determinati corrispondono al movimento libero delle particelle. Indichiamo con $\psi_p(q)$ le funzioni d'onda di questi stati, dove l'indice p esprime convenzionalmente l'insieme di tutti gli impulsi. Come sappiamo, gli elementi diagonali della matrice densità rappresentano le probabilità che il sistema si trovi negli stati quantistici corrispondenti. Quindi, determinando la matrice densità rispetto al sistema di funzioni ψ_p, otteniamo la distribuzione richiesta delle probabilità per gli impulsi data dalla formula [1])

$$dw_p = w_{pp} \, dp = dp \cdot \int \psi_p^* \hat{w} \psi_p \, dq, \tag{5,9}$$

dove $dp = dp_1 dp_2 \ldots dp_s$.

È curioso osservare che le due distribuzioni (secondo le coordinate e gli impulsi) possono essere ottenute integrando la stessa funzione

$$I(q, p) = \psi_p^*(q) \, \hat{w} \psi_p(q). \tag{5.10}$$

[1]) Le funzioni $\psi_p(q)$ sono onde piane nello spazio delle configurazioni del sistema; esse sono supposte normalizzate sulle funzioni δ di tutti gli impulsi.

Integrandola in dq, si ottiene la distribuzione secondo gli impulsi (5,9) Integrando invece in dp, si ottiene

$$dw_q = dq \cdot \int \psi_p^* (q)\, \hat{w} \psi_p (q)\, dp \tag{5,11}$$

che è in accordo con la definizione generale (5,8). Notiamo anche che la funzione (5,10) può essere espressa mediante la matrice densità di coordinate $\rho (q, q')$ dalla

$$I (q, p) = \psi_p^* (q) \int \rho (q, q')\, \psi_p (q')\, dq'. \tag{5,12}$$

Tuttavia sottolineiamo che questo non significa affatto che la funzione $I (q, p)$ si possa considerare come distribuzione delle probabilità contemporaneamente per le coordinate e per gli impulsi; oltre al fatto che un tale punto di vista sarebbe in contraddizione con i princípi fondamentali della meccanica quantistica, osserviamo che la (5,10) è un'espressione complessa [1]).

§ 6. *Distribuzione statistica in statistica quantistica*

In meccanica quantistica, si può dimostrare un teorema completamente analogo al teorema di Liouville enunciato al § 3 in base alla meccanica classica.

Ricaviamo a tale fine preventivamente l'equazione quantistica generale che determina la derivata rispetto al tempo della matrice statistica di un qualsiasi sistema (isolato) [2]). Seguendo il metodo

---

[1]) Poiché $I (q, p)$ non ha significato fisico diretto, è ovvio che la definizione di funzione che gode di queste proprietà non è univoca. Cosí, le distribuzioni secondo q e secondo p si possono ottenere allo stesso modo dalla funzione

$$I_W (q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho \left(q + \frac{\xi}{2}, q - \frac{\xi}{2}\right) \psi_p^* \left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p \left(q - \frac{\xi}{2}\right) d\xi, \tag{5,10a}$$

dove ξ indica un insieme di variabili ausiliarie $\xi_1, \ldots, \xi_s$, e $d\xi = d\xi_1 \ldots d\xi_s$ (*E. Wigner*, 1932). Infatti, poiché

$$\int \psi_p^* \left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p \left(q - \frac{\xi}{2}\right) dp = \delta \left(q + \frac{\xi}{2} - q + \frac{\xi}{2}\right) = \delta (\xi),$$

si ha $\int I_W\, dp = \rho (q\, |q)$. L'integrale $\int I_W\, dq$, dopo la sostituzione di variabili $q + \xi/2 \to q$, $q - \xi/2 \to q'$, coincide con l'integrale $\int I\, dq$. Contrariamente a $I (q, p)$, la funzione $I_W (q, p)$ è una funzione reale (è facile convincersene tenendo conto che la matrice $\rho (q, q')$ è hermitiana), ma non sempre positiva.

[2]) Parlando nel paragrafo precedente della matrice densità di un sottosistema, abbiamo tenuto conto delle sue applicazioni statistiche principali. È ovvio che anche un sistema isolato in stato misto può essere descritto dalla matrice densità.

usato nel paragrafo precedente, supponiamo prima che il sistema si trovi in uno stato puro con una funzione d'onda rappresentata da una serie della forma (5,1). Poiché il sistema è isolato, la sua funzione d'onda avrà la stessa forma in tutti gli istanti posteriori; inoltre, i coefficienti c_n saranno ora funzioni del tempo proporzionali ai fattori exp $(-iE_n t/\hbar)$. Abbiamo quindi

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_m = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) c_n^* c_m.$$

Il passaggio alla matrice statistica nel caso generale degli stati misti si esegue ora sostituendo i prodotti $c_n^* c_m$ con w_{mn}. Quindi, l'equazione cercata è

$$\dot{w}_{mn} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) w_{mn}. \tag{6,1}$$

Si può riscrivere questa equazione in forma operatoriale osservando che

$$(E_n - E_m) w_{mn} = \sum_l (w_{ml} H_{ln} - H_{ml} w_{ln}),$$

dove H_{mn} sono gli elementi di matrice dell'operatore di Hamilton $\hat{H}$ del sistema (questa matrice è diagonale nella rappresentazione dell'energia scelta). Pertanto

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{\hbar} (\hat{w}\hat{H} - \hat{H}\hat{w}). \tag{6,2}$$

(Richiamiamo l'attenzione sul fatto che questa espressione differisce nel segno dall'espressione quantistica generale per l'operatore, derivata rispetto al tempo di una grandezza.)

Si vede che, perché la derivata rispetto al tempo della matrice statistica si annulli, l'operatore $\hat{w}$ deve commutare con l'operatore di Hamilton del sistema. Questo risultato rappresenta l'analogo quantistico del teorema di Liouville: in meccanica classica la richiesta che la funzione di distribuzione sia stazionaria fa sí che w diventi un integrale primo; il fatto che l'operatore di una grandezza commuti con l'operatore di Hamilton dà proprio l'espressione quantistica di conservazione di questa grandezza.

Nella rappresentazione dell'energia che ci interessa, la condizione di stazionarietà si formula con particolare semplicità: come si vede dalla (6,1), la matrice w_{mn} deve essere diagonale, il che è in accordo con l'espressione quantistica matriciale usuale della conservazione di una grandezza (la matrice della grandezza conservata si riduce alla forma diagonale contemporaneamente all'operatore di Hamilton).

Come al § 3, possiamo ora applicare i risultati ottenuti ai sottosistemi quasi-isolati, considerando gli intervalli di tempo in cui essi si comportano con buona approssimazione come isolati. Per

definizione di equilibrio statistico, le distribuzioni statistiche (qui le matrici densità) devono essere stazionarie, perciò concludiamo che le matrici w_{mn} di tutti i sottosistemi sono diagonali [1]. Il problema della determinazione della distribuzione statistica si riduce quindi al calcolo delle probabilità $w_n = w_{nn}$ che sono «funzioni di distribuzione» in statistica quantistica. La formula (5,4) che dà il valore medio di ogni grandezza f si semplifica e diventa

$$\bar{f} = \sum w_n f_{nn}, \tag{6,3}$$

dove figurano soltanto gli elementi diagonali f_{nn}.

Tenendo conto poi che w deve essere un integrale primo quantistico e che i sottosistemi sono quasi-indipendenti, troviamo (deduzione analoga a quella della formula (4,5)) che il logaritmo della funzione di distribuzione dei sottosistemi deve avere la forma

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)} \tag{6,4}$$

(l'indice a distingue i diversi sottosistemi). Pertanto le probabilità w_n possono essere espresse mediante una funzione del livello solo di energia $w_n = w(E_n)$.

Infine, tutte le considerazioni del § 4 concernenti gli integrali del moto additivi, in particolare l'energia, restano valide in quanto determinano tutte le proprietà statistiche di un sistema isolato. Questo permette di nuovo di costruire per un sistema isolato una semplice funzione di distribuzione, adatta alla descrizione delle sue proprietà statistiche, anche se non è (come nel caso classico) una funzione di distribuzione effettiva.

Per formulare matematicamente questa « distribuzione microcanonica quantistica », occorre utilizzare il seguente procedimento. Tenendo conto della « quasi-continuità » dello spettro energetico dei corpi macroscopici, introduciamo il concetto di numero di stati quantistici di un sistema isolato che si « riferiscono » a un intervallo infinitesimo di valori delle energie del sistema [2]. Indichiamo questo numero con $d\Gamma$; esso gioca qui un ruolo analogo a quello dell'elemento di volume $dp\,dq$ nel caso classico.

Se si considera un sistema isolato come composto di sottosistemi e se si trascurano le interazioni tra questi ultimi, si può allora caratterizzare ogni stato del sistema in blocco, assegnando gli stati di

---

[1]) Poiché questa affermazione è legata, in certo senso, al fatto che si trascurano le interazioni tra i sottosistemi, sarebbe piú esatto dire che gli elementi non diagonali w_{mn} tendono a zero al decrescere del ruolo relativo di queste interazioni e, quindi, al crescere del numero di particelle nei sottosistemi.

[2]) Ricordiamo la nostra convenzione (§ 4) di non tener conto dell'impulso e del momento angolare del sistema in blocco; a tale scopo è sufficiente supporre che il sistema sia contenuto in una «cassa» rigida considerata in un sistema di coordinate, in cui la «cassa» è in quiete.

tutti i sottosistemi, e il numero $d\Gamma$ si scriverà in forma di prodotto

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \tag{6,5}$$

dei numeri $d\Gamma_a$ degli stati quantistici dei sottosistemi (tali che la somma delle energie di tutti i sottosistemi sia contenuta nell'intervallo considerato di valori delle energie di tutto il sistema isolato).

Possiamo ora rappresentare la distribuzione microcanonica in forma analoga all'espressione classica (4,6), scrivendo per la probabilità dw che il sistema si trovi in uno degli stati $d\Gamma$:

$$dw = \text{costante} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \tag{6,6}$$

§ 7. *Entropia*

Considereremo un sistema isolato durante un intervallo di tempo lungo rispetto al suo tempo di rilassamento, supporremo cioè che il sistema si trovi in equilibrio statistico completo.

Prima di tutto, facciamo il seguente ragionamento per il caso della statistica quantistica. Dividiamo il sistema in un gran numero di parti macroscopiche (sottosistemi) e consideriamone una. Sia w_n la funzione di distribuzione del sottosistema in esame; per semplificare le formule, omettiamo in w_n (e in altre grandezze) l'indice che distingue i sottosistemi. In particolare, si può calcolare mediante la funzione w_n la distribuzione delle probabilità per i diversi valori dell'energia E del sottosistema. Abbiamo visto che w_n si può scrivere come funzione della sola energia: $w_n = w(E_n)$ (vedi la (6,4)). Per ottenere la probabilità $W(E)\,dE$ che l'energia del sottosistema si trovi nell'intervallo tra E e $E + dE$, bisogna moltiplicare $w(E)$ per il numero di stati quantistici con energie comprese in questo intervallo; utilizziamo qui lo stesso concetto di spettro energetico «distribuito», introdotto alla fine del paragrafo precedente. Indichiamo con $\Gamma(E)$ il numero di stati quantistici con energie minori e uguali a E; allora il numero di stati quantistici che ci interessa (con energie comprese tra E ed $E + dE$) si può scrivere nella forma

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE}\,dE,$$

e la distribuzione delle probabilità dell'energia sarà

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE}\,w(E). \tag{7,1}$$

La condizione di normalizzazione

$$\int W(E)\,dE = 1$$

significa geometricamente che la superficie che si trova sotto la curva $W = W(E)$ è uguale a uno.

In accordo con le affermazioni generali fatte al § 1, la funzione $W(E)$ ha un massimo molto netto per $E = \bar{E}$ ed è diversa da zero soltanto nell'intorno di questo punto. Introduciamo la «larghezza» ΔE della curva $W = W(E)$ definendola come larghezza di un rettangolo la cui altezza è pari al valore della funzione $W(E)$ nel punto di massimo e l'area è uguale a uno:

$$W(\bar{E})\,\Delta E = 1. \tag{7,2}$$

Tenendo conto dell'espressione (7,1), possiamo riscrivere questa definizione nella forma

$$w(\bar{E})\,\Delta\Gamma = 1, \tag{7,3}$$

dove

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE}\,\Delta E \tag{7,4}$$

è il numero di stati quantistici corrispondente all'intervallo ΔE dei valori dell'energia. Si può dire della grandezza $\Delta\Gamma$ cosí definita, che essa caratterizza il «grado di espansione» dello stato macroscopico del sottosistema secondo i suoi stati microscopici. Quanto all'intervallo ΔE, il suo ordine di grandezza coincide con la fluttuazione media dell'energia del sottosistema.

Le definizioni date si riferiscono immediatamente alla statistica classica, con la sola differenza che la funzione $w(E)$ va sostituita con la funzione di distribuzione classica ρ, e la grandezza $\Delta\Gamma$ con il volume di una regione dello spazio delle fasi, dato dalla formula

$$\rho(\bar{E})\,\Delta p\,\Delta q = 1. \tag{7,5}$$

Il volume $\Delta p \Delta q$, cosí come $\Delta\Gamma$, caratterizza le dimensioni della regione dello spazio delle fasi in cui il sottosistema in esame passa la maggior parte del tempo.

È facile determinare la relazione esistente tra $\Delta\Gamma$ e $\Delta p \Delta q$ quando si passa al limite dalla teoria quantistica a quella classica. Come è noto (vedi III, § 48), si può dedurre una corrispondenza tra il volume di una certa regione dello spazio delle fasi e il numero di stati quantistici «corrispondenti»; anzi, si può dire che ad ogni stato quantistico corrisponde una cellula nello spazio delle fasi, il cui volume è $(2\pi\hbar)^s$ (s è il numero di gradi di libertà del sistema). È chiaro quindi che nel caso quasi-classico il numero $\Delta\Gamma$ di stati si può scrivere nella forma

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}, \tag{7,6}$$

dove s è il numero di gradi di libertà del sottosistema in esame. Questa formula dà la corrispondenza tra $\Delta\Gamma$ e $\Delta p\,\Delta q$.

La grandezza $\Delta\Gamma$ si chiama *peso statistico* dello stato macroscopico del sottosistema, e il suo logaritmo

$$S = \ln\Delta\Gamma \tag{7,7}$$

si chiama *entropia* del sottosistema. Nel caso classico, l'entropia è data dall'espressione

$$S = \ln\frac{\Delta p\Delta q}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{7,8}$$

L'entropia cosí definita, come anche il peso statistico, è una grandezza adimensionale. Poiché il numero $\Delta\Gamma$ di stati è in ogni caso maggiore o uguale a uno, l'entropia non può essere negativa. Il concetto di entropia è tra i piú importanti in statistica.

Conviene osservare che se fossimo restati completamente sulle posizioni della statistica classica, non avremmo potuto in generale introdurre nessun concetto di « numero di stati microscopici » e avremmo dovuto definire il peso statistico semplicemente come grandezza $\Delta p\,\Delta q$. Ma questa grandezza, cosí come ogni volume dello spazio delle fasi, ha la dimensione uguale al prodotto degli s impulsi e delle s coordinate, vale a dire l's-esima potenza dell'azione: $(\text{erg}\cdot\text{sec})^s$. L'entropia definita come $\ln\Delta p\,\Delta q$ avrebbe allora la dimensione particolare del logaritmo dell'azione. Questo significa che al cambiare di unità dell'azione, l'entropia varia di una costante additiva: se l'unità dell'azione varia di a volte, $\Delta p\,\Delta q$ diventa $a^s\,\Delta p\,\Delta q$, e $\ln\Delta p\,\Delta q$ si trasforma in $\ln\Delta p\,\Delta q + s\ln a$. Quindi, in statistica classica pura, l'entropia è una grandezza definita a meno di una costante additiva dipendente dalla scelta di unità. Solo le differenze delle entropie, cioè le variazioni delle entropie in uno o in un altro processo, sono grandezze univoche indipendenti dal sistema di unità.

A questo è dovuta la comparsa della costante quantistica $\hbar$ nella definizione dell'entropia (7,8) in statistica classica. Solo il concetto di numero di stati quantistici discreti, legato inevitabilmente a una costante quantistica diversa da zero, permette di introdurre un peso statistico adimensionale e definire quindi l'entropia come grandezza completamente univoca.

Scriviamo la definizione di entropia in un'altra forma, esprimendola mediante la funzione di distribuzione. In accordo con la (6,4) il logaritmo della funzione di distribuzione del sottosistema ha la forma

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n.$$

Data la linearità di questa espressione rispetto a E_n, la grandezza

$$\ln w(\bar{E}) = \alpha + \beta\bar{E}$$

può anche essere scritta come il valore medio $\langle \ln w(E_n) \rangle$. Pertanto l'entropia $S = \ln \Delta\Gamma = -\ln w(\overline{E})$ (dalla (7,3)) si può scrivere

$$S = -\langle \ln w(E_n) \rangle, \tag{7,9}$$

cioè l'entropia può essere definita come il valore medio (preso con segno opposto) del logaritmo della funzione di distribuzione del sottosistema. Per definizione di valore medio, si ha

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n; \tag{7,10}$$

si può scrivere questa espressione nella forma operatoriale generale, indipendentemente dal sistema di funzioni d'onda mediante le quali si definiscono gli elementi della matrice statistica [1])

$$S = -\mathrm{Tr}\,(\hat{w} \ln \hat{w}). \tag{7,11}$$

Analogamente, in statistica classica, la definizione di entropia può essere scritta come segue:

$$S = -\langle \ln [(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle = -\int \rho \ln [(2\pi\hbar)^s \rho]\, dp\, dq. \tag{7,12}$$

Torniamo ora al sistema isolato in blocco, e supponiamo che $\Delta\Gamma_1$, $\Delta\Gamma_2$ . . . siano i pesi statistici dei suoi diversi sottosistemi. Se ciascuno dei sottosistemi può trovarsi in uno dei $\Delta\Gamma_a$ stati quantistici, è evidente che l'intero sistema avrà

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \tag{7,13}$$

diversi stati. Questa grandezza si chiama peso statistico, e il suo logaritmo entropia S del sistema isolato. È ovvio che

$$S = \sum_a S_a, \tag{7,14}$$

cioè l'entropia cosí definita è una grandezza additiva: l'entropia di un sistema composto è pari alla somma delle entropie delle sue componenti.

Per una migliore comprensione del metodo con cui si definisce l'entropia è importante tener conto di quanto segue. L'entropia di un sistema isolato (la cui energia totale indichiamo con E_0), che si trova in equilibrio statistico completo, si può definire anche senza dividere il sistema in sottosistemi. Supponiamo, a tale fine, che il sistema in esame sia in realtà una piccola parte di un certo sistema molto grande (detto *termostato* o *bagno termico*). Si suppone che il termostato si trovi in equilibrio completo tale che l'energia media del

[1]) In accordo con le regole generali, l'operatore $\ln \hat{w}$ deve essere inteso come operatore i cui autovalori sono uguali ai logaritmi degli autovalori dell'operatore $\hat{w}$, e le autofunzioni coincidono con quelle di questo ultimo.

nostro sistema (che è ora un sottosistema non isolato del termostato) corrisponda all'energia effettiva E_0. Si può allora attribuire formalmente al nostro sistema una funzione di distribuzione analoga a quella di ogni suo sottosistema, e, mediante questa distribuzione, determinare il peso statistico $\Delta\Gamma$ e anche l'entropia, a partire dalle stesse formule (7,3)-(7,12) che abbiamo utilizzato per i sottosistemi. È chiaro che la presenza del termostato non influisce in generale sulle proprietà statistiche delle diverse piccole parti (sottosistemi) del nostro sistema, che non sono isolate e si trovano in equilibrio con le altre parti del sistema. Pertanto la presenza del termostato non cambia i pesi statistici $\Delta\Gamma_a$ di queste parti, e il peso statistico, definito con il metodo testé dato, coincide con quello definito nella forma del prodotto (7,13).

Abbiamo supposto finora che il sistema isolato si trovi in equilibrio statistico completo. Bisogna ora generalizzare le definizioni date ai sistemi che si trovano in stati macroscopici arbitrari (equilibri incompleti).

Dunque, supponiamo che il sistema si trovi in un certo equilibrio parziale; lo considereremo durante intervalli di tempo Δt piccoli rispetto al tempo di rilassamento dell'equilibrio completo. Allora per determinare l'entropia, dobbiamo procedere nel seguente modo. Supponiamo che il sistema sia diviso in parti cosí piccole che i loro tempi di rilassamento siano piccoli rispetto agli intervalli di tempo Δt (ricordiamo che i tempi di rilassamento diminuiscono in generale al diminuire delle dimensioni del sistema). Si può assumere che tali sottosistemi si trovino durante un intervallo di tempo Δt in certi equilibri parziali descritti da determinate funzioni di distribuzione. Pertanto si può applicare ad essi la precedente definizione di pesi statistici $\Delta\Gamma_a$ e, quindi, calcolarne le entropie S_a. Il peso statistico $\Delta\Gamma$ di tutto il sistema sarà poi definito come il prodotto (7,13) e l'entropia S, corrispondentemente, come la somma delle entropie S_a.

Tuttavia sottolineiamo che l'entropia di un sistema che non è in equilibrio, definita come la somma delle entropie delle sue parti (che soddisfano alla condizione posta sopra), non può piú essere calcolata applicando il concetto di termostato, senza che si sia diviso in parti il sistema in esame. Al tempo stesso, questa definizione è completamente univoca nel senso che un'ulteriore divisione dei sottosistemi in parti ancora piú piccole non cambia il valore dell'entropia, poiché ciascun sottosistema si trova in equilibrio «completo» proprio.

Bisogna prestare un'attenzione particolare al ruolo che il tempo gioca nella definizone di entropia. L'entropia è una grandezza che caratterizza le proprietà medie del corpo in un intervallo di tempo Δt diverso da zero. Assegnando Δt, dobbiamo, per definire S, supporre che il corpo sia diviso in parti cosí piccole che i loro tempi di

rilassamento siano piccoli rispetto a Δt. Poiché al tempo stesso queste parti devono essere macroscopiche, ne risulta che per intervalli di tempo Δt molto piccoli, il concetto di entropia perde di senso; in particolare, non si può parlare di un suo valore istantaneo.

Data la definizione completa di entropia, passiamo allo studio delle proprietà essenziali e del significato fisico di questa grandezza. A tale scopo bisogna ricordare la distribuzione microcanonica secondo la quale, per descrivere le proprietà statistiche di un sistema isolato, si può utilizzare una funzione di distribuzione della forma (6,6)

$$dw = \text{costante} \cdot \delta (E - E_0) \cdot \prod_a d\Gamma_a.$$

Qui si può assumere $d\Gamma_a$ come differenziale della funzione $\Gamma_a (E_a)$ che rappresenta il numero di stati quantistici del sottosistema con energie minori o uguali a E_a; riscriviamo dw nella forma

$$dw = \text{costante} \cdot \delta (E - E_0) \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a. \tag{7,15}$$

Per definizione, il peso statistico $\Delta\Gamma_a$ è una funzione dell'energia media $\overline{E}_a$ del sottosistema; si può dire lo stesso dell'entropia $S_a = S_a (\overline{E}_a)$. Considereremo formalmente $\Delta\Gamma_a$ e S_a come funzioni del valore vero dell'energia E_a (le stesse funzioni che dipendono, in realtà, da $\overline{E}_a$). Possiamo allora sostituire nella (7,15) alle derivate $d\Gamma_a (E_a)/dE_a$ il rapporto $\Delta\Gamma_a/\Delta E_a$, dove $\Delta\Gamma_a$ è una funzione di E_a nel senso suindicato, e ΔE_a l'intervallo dei valori dell'energia corrispondente a $\Delta\Gamma_a$ (anche funzione di E_a). Infine, sostituendo $\Delta\Gamma_a$ con $e^{S_a(E_a)}$, otteniamo

$$dw = \text{costante} \cdot \delta (E - E_0) e^S \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a}, \tag{7,16}$$

dove $S = \sum S_a (E_a)$ è l'entropia di tutto il sistema isolato, considerata come funzione dei valori esatti delle energie delle sue parti. Il fattore e^S, avente per esponente una grandezza additiva, è una funzione variabile molto rapidamente delle energie E_a. La dipendenza di $\prod \Delta E_a$ dalle energie è inessenziale contrariamente ad e^S, e quindi si può sostituire la (7,16) con l'espressione

$$dw = \text{costante} \cdot \delta (E - E_0) e^S \prod_a dE_a. \tag{7,17}$$

Ma dw, espressa in forma proporzionale al prodotto dei differenziali di tutte le dE_a, è la probabilità che tutti i sottosistemi abbiano energie comprese negli intervalli dati tra E_a e $E_a + dE_a$. Si vede quindi che questa probabilità è definita dall'entropia del sistema come funzione delle energie dei sottosistemi; il fattore $\delta (E - E_0)$

assicura che la somme $E = \sum E_a$ sia uguale a un valore assegnato E_0 dell'energia del sistema. Questa proprietà dell'entropia, come vedremo nel seguito, sta alla base delle sue applicazioni statistiche.

Sappiamo che i valori piú probabili delle energie E_a sono i loro valori medi $\overline{E}_a$. Questo significa che la funzione $S(E_1, E_2, \ldots)$ deve avere per $E_a = \overline{E}_a$ un massimo (per un valore assegnato della somma $\sum E_a = E_0$). Ma $\overline{E}_a$ sono appunto i valori delle energie dei sottosistemi che corrispondono all'equilibrio statistico completo del sistema. Possiamo quindi trarre la seguente importante conclusione: l'entropia di un sistema isolato in stato di equilibrio statistico completo raggiunge un massimo (per una data energia del sistema).

Infine, diamo ancora un'interpretazione interessante della funzione $S = S(E)$ che è l'entropia di un sottosistema o di un sistema isolato (nell'ultimo caso si suppone che il sistema sia in equilibrio completo, cossicché la sua entropia può essere espressa come funzione solo della sua energia totale). Per definizione, il peso statistico $\Delta\Gamma = e^{S(E)}$ è il numero di livelli di energia corrispondenti all'intervallo ΔE, che caratterizza in un certo modo la larghezza della distribuzione delle probabilità dell'energia. Dividendo ΔE per $\Delta\Gamma$, otteniamo la distanza media tra livelli vicini in una data regione (regione prossima ad E) dello spettro energetico del sistema in esame. Indicando questa distanza con $D(E)$, possiamo scrivere

$$D(E) = \Delta E \cdot e^{-S(E)}. \tag{7,18}$$

Quindi, la funzione $S(E)$ determina la densità dei livelli dello spettro energetico di un sistema macroscopico. Data l'additivita dell'entropia, si può dire che la distanza media tra i livelli vicini di un corpo macroscopico decresce esponenzialmente al crescere delle sue dimensoni (cioè del numero di particelle).

§ 8. *Legge dell'aumento dell'entropia*

Se un sistema isolato non si trova in stato di equilibrio statistico, il suo stato macroscopico varierà nel tempo finché il sistema non raggiungerà lo stato di equilibrio completo. Caratterizzando ogni stato macroscopico del sistema con una distribuzione dell'energia tra i diversi sottosistemi, possiamo dire che il sistema passa per una serie di stati consecutivi corrispondente a una distribuzione dell'energia sempre piú probabile. Questo aumento delle probabilità è in generale, molto grande in forza del suo carattere esponenziale, come è stato detto nel paragrafo precedente. Abbiamo visto che la probabilità è determinata dall'espressione e^S che ha per esponente una grandezza additiva S, ossia l'entropia del sistema. Possiamo quindi dire che i processi che avvengono in un sistema isolato in

squilibrio sono tali che il sistema passa in modo continuo da uno stato con entropia minore in un altro con entropia maggiore finché l'entropia non raggiunge il massimo possibile corrispondente all'equilibrio statistico completo.

Quindi, se un sistema isolato si trova ad un certo istante in uno stato macroscopico non di equilibrio, la conseguenza piú probabile è che negli istanti successivi l'entropia del sistema crescerà monotonamente. È la cosiddetta *legge dell'aumento dell'entropia* o la *seconda legge della termodinamica*. Questa legge è stata scoperta da *R. Clausius* (1865) e il suo aspetto statistico è stato descritto da *L. Boltzmann* negli anni 1870.

Parlando della conseguenza «piú probabile», bisogna tener presente che, in realtà, la probabilità di passaggio in stati con entropia maggiore è talmente piú grande rispetto alla probabilità di una sua diminuzione piú o meno percettibile, che questa ultima non può praticamente essere osservata in natura. Trascurando le diminuzioni dell'entropia legata a fluttuazioni infinitesime, possiamo quindi enunciare la legge dell'aumento dell'entropia come segue: se ad un dato istante l'entropia di un sistema isolato è diversa dal suo valore massimo, negli istanti successivi l'entropia non decresce, ma aumenta o nel caso limite resta costante.

Non vi è nessun dubbio che le formulazioni semplici date precedentemente corrispondono alla realtà; esse sono confermate da tutte le nostre osservazioni quotidiane. Tuttavia, indagando con maggiore attenzione sulla natura fisica e sull'origine di queste leggi, si incontrano difficoltà notevoli che, in un certo senso, non sono state finora superate.

Prima di tutto, se cerchiamo di applicare la statistica al mondo circostante, supposto come un sistema isolato, vediamo immediatamente una flagrante contraddizione tra teoria ed esperienza. Secondo i risultati della statistica, l'Universo deve trovarsi in stato di equilibrio statistico completo. Piú precisamente, dovrebbe essere in equilibrio qualsiasi sua parte arbitrariamente grande ma finita, il cui tempo di rilassamento è in ogni caso finito. Ma l'esperienza di tutti i giorni ci convince che le proprietà della natura non hanno niente a che fare con le proprietà di un sistema in equilibrio, e i dati astronomici mostrano che lo stesso si ha anche per l'enorme parte dell'Universo osservabile.

È solo ricorrendo alla teoria della relatività generale che si può trovare una via d'uscita alla contraddizone creatasi. Infatti, considerando enormi parti dell'Universo, una grande importanza assumono i campi di gravitazione. Come è noto, questi campi rappresentano la variazione della metrica spazio-temporale. Nello studio delle proprietà statistiche dei corpi, si possono considerare, in un certo senso, le proprietà metriche dello spazio-tempo come «condizioni esterne» in cui questi corpi si trovano. Ma l'affermazione secondo la quale un

sistema isolato deve, dopo un intervallo di tempo sufficientemente lungo, passare allo stato di equilibrio si riferisce ovviamente soltanto a un sistema che si trova in condizioni esterne stazionarie. Inoltre, l'espansione cosmologica generale dell'Universo significa che la sua metrica dipende sostanzialmente dal tempo, cosicché le «condizioni esterne» non sono affatto in questo caso stazionarie. È importante notare anche che il campo di gravitazione in quanto tale non può essere incluso nel sistema isolato, poiché le leggi di conservazione, che sono la base della statistica, diventerebbero identità. Quindi, in relatività generale, il mondo intero deve essere considerato non come un sistema isolato, ma come un sistema collocato in un campo gravitazionale variabile; ciò premesso, l'applicazione della legge dell'aumento dell'entropia non conduce necessariamente all'equilibrio statistico.

In tal modo, quanto detto mette in luce le ragioni fisiche delle contraddizoni apparenti del mondo come un tutt'uno. Tuttavia esistono altre difficoltà nella comprensione della natura fisica della legge dell'aumento dell'entropia.

Come è noto, la meccanica classica è completamente simmetrica rispetto ai due sensi del tempo. Le equazioni della meccanica restano invariate sostituendo il tempo t con $-t$; pertanto se queste equazioni ammettono qualche moto, esse ammettono anche un moto inverso in cui il sistema passa per le stesse configurazioni, ma in senso opposto. È ovvio che questa simmetria deve conservarsi anche in una statistica basata sulla meccanica classica. Quindi, se è possibile un processo accompagnato dall'aumento dell'entropia del sistema macroscopico isolato, deve essere possibile anche il processo inverso in cui l'entropia decresce. La formulazione della legge dell'aumento dell'entropia data sopra non contraddice ancora questa simmetria, poiché in essa si tratta di una conseguenza piú probabile dello stato descritto macroscopicamente. In altre parole, se è dato uno stato macroscopico non in equilibrio, la legge dell'aumento dell'entropia afferma solo che, fra tutti gli stati macroscopici che soddisfano alla data descrizione macroscopica, la maggioranza di stati implicherà negli istanti successivi un aumento dell'entropia.

Tuttavia nasce una contraddizione se si considera un altro aspetto del problema. Formulando la legge dell'aumento dell'entropia, abbiamo parlato della conseguenza piú probabile di uno stato macroscopico dato ad un certo istante. Ma questo stato deve derivare da altri stati in seguito a processi che avvengono in natura. La simmetria rispetto ai due sensi del tempo significa che dato uno stato macroscopico di un sistema isolato, scelto arbitrariamente in un istante $t = t_0$, si può affermare non solo che la conseguenza piú probabile per $t > t_0$ sia l'aumento dell'entropia, ma anche che essa stessa derivi da stati con maggiore entropia; in altre parole, la conseguenza piú probabile è che l'entropia, come funzione del tempo all'istante

$t = t_0$ in cui abbiamo scelto arbitrariamente lo stato macroscopico, debba assumere un minimo [1]).

Ma questa affermazione non è ovviamente equivalente in nessun modo alla legge dell'aumento dell'entropia, secondo la quale in tutti i sistemi isolati realmente realizzabili in natura l'entropia non decresce mai trascurando le fluttuazioni infinitesime. Ed è, tra l'altro, proprio questa formulazione generale della legge dell'aumento dell'entropia ad essere completamente confermata da tutti i fenomeni che avvengono in natura. Sottolineiamo che essa non è equivalente per niente alla formulazione data all'inizio del presente paragrafo, come questo potrebbe sembrare. Per passare da una formulazione all'altra, ci sarebbe stato bisogno di introdurre il concetto di un osservatore che, ad un istante, avrebbe «costruito» artificialmente un sistema isolato, e ciò avrebbe comportato che la questione relativa al suo comportamento precedente avrebbe perso significato; è chiaramente inammissibile legare in questo modo le leggi fisiche alle proprietà dell'osservatore.

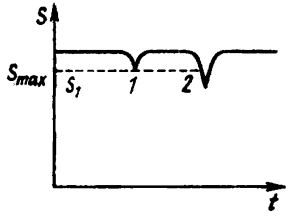

Fig. 1

È difficile dire, a tutt'oggi, se la legge dell'aumento dell'entropia, cosí formulata, possa in generale essere dedotta dalla meccanica classica. Inoltre, data l'invarianza delle equazioni della meccanica classica rispetto all'inversione del tempo, si potrebbe trattare solo di una variazione monotona dell'entropia. Per ottenere la legge del suo aumento monotono, si dovrebbe definire il «futuro» come la direzione del tempo in cui avviene l'aumento dell'entropia. Si dovrebbe allora dimostrare che una tale definizione di futuro e di passato è identica a quella quantistica (vedi piú avanti).

In meccanica quantistica, la situazione cambia sostanzialmente. Come è noto, l'equazione fondamentale della meccanica quantistica (l'equazione di Schrödinger) è simmetrica rispetto all'inversione del tempo (a condizione di sostituire simultaneamente la funzione d'onda Ψ con Ψ^*). Questo significa che se ad un istante $t = t_1$ è data la funzione d'onda, $\Psi = \Psi(t_1)$, e se, in accordo con l'equazione di Schrödinger, ad un altro istante $t = t_2$, essa è pari a $\Psi(t_2)$, il passaggio da $\Psi(t_1)$ a $\Psi(t_2)$ è reversibile; in altre parole, se all'i-

[1]) Per una migliore comprensione di questa simmetria, tracciamo la curva di variazione dell'entropia di un sistema isolato in un intervallo di tempo molto lungo (fig. 1). Supponiamo che in questo sistema sia osservabile uno stato macroscopico con entropia $S = S_1 < S_{max}$ sorto come risultato di una grande fluttuazione (che è poco probabile). Si può allora affermare con molta probabilità che questo sia un punto del tipo *1* (in cui l'entropia ha già raggiunto il minimo) e non un punto del tipo *2* oltre il quale l'entropia continua ancora a decrescere.

stante iniziale $t = t_1$ si avesse $\Psi = \Psi^* (t_2)$, all'istante $t = t_2$ si avrebbe $\Psi = \Psi^* (t_1)$. Malgrado questa simmetria, la meccanica quantistica contiene in realtà una non equivalenza notevole dei due sensi del tempo. Questa non equivalenza è dovuta al processo di interazione, che è essenziale in meccanica quantistica, tra l'oggetto quantistico e il sistema, soggetto con sufficiente approssimazione, alla meccanica classica. E precisamente, se un oggetto quantistico è soggetto successivamente a due processi di interazione (chiamiamoli A e B), l'affermazione secondo la quale la probabilità di uno o un altro risultato del processo B è determinata da un risultato del processo A può essere vera solo nel caso in cui il processo A si sia verificato prima del processo B (vedi III, § 7).

Quindi, in meccanica quantistica si ha una non equivalenza dei due sensi del tempo e, in linea di principio, la legge dell'aumento dell'entropia potrebbe esserne l'espressione macroscopica. Allora dovrebbe esistere una disuguaglianza contenente la costante quantistica $\hbar$, che soddisfacesse le leggi fisiche, giustificando l'esattezza di questa legge. Tuttavia, nessuno è riuscito finora a scoprire in modo convincente un tale legame e a dimostrarne l'esistenza.

Il problema della natura fisica della legge dell'aumento monotono dell'entropia resta quindi aperto. Forse la sua origine è di natura cosmologica e forse è legata al problema delle condizioni iniziali in cosmologia. Che ruolo può avere in questo la violazione della simmetria temporale in certi processi di interazioni deboli tra le particelle elementari? Non è escluso che a domande simili si potrà avere la risposta soltanto dopo un'ulteriore sintesi delle teorie fisiche.

Riassumendo, ripetiamo ancora una volta la formulazione generale della legge dell'aumento dell'entropia: l'entropia in tutti i sistemi isolati realizzabili in natura non decresce mai; l'entropia aumenta o, nel caso limite, resta costante. In accordo con queste due possibilità, si è soliti dividere tutti i processi che avvengono nei corpi macroscopici in processi *irreversibili* e *reversibili*. Con i primi si intendono processi accompagnati da un aumento dell'entropia di tutto il sistema isolato; i processi, che sarebbero loro ripetizione in senso opposto, non possono avvenire poiché l'entropia dovrebbe diminuire. Si chiamano reversibili i processi in cui l'entropia di un sistema isolato resta costante [1]), processi cioè che possono avvenire anche in senso opposto. Un processo rigorosamente reversibile rappresenta ovviamente un caso limite ideale; i processi realizzabili realmente in natura possono essere reversibili soltanto con maggiore o minore approssimazione.

---

[1]) Sottolineiamo che le entropie delle singole parti del sistema non devono affatto restare costanti.

Capitolo II

GRANDEZZE TERMODINAMICHE

§ 9. *Temperatura*

Le grandezze fisiche che caratterizzano gli stati macroscopici di un corpo si chiamano grandezze *termodinamiche*. Tra queste grandezze ci sono quelle che, accanto al significato termodinamico, hanno anche un significato propriamente meccanico; tali sono, per esempio, l'energia e il volume. Ma esistono anche grandezze di altro tipo che compaiono in seguito ad effetti puramente statistici e che, in generale, non hanno senso se applicate a sistemi non macroscopici; tale è, per esempio, l'entropia.

In seguito ricaveremo alcune relazioni tra le grandezze termodinamiche, che si verificano indipendentemente dai corpi ai quali queste grandezze si riferiscono. Tali relazioni si chiamano relazioni termodinamiche.

Le fluttuazioni trascurabili delle grandezze termodinamiche non presentano in generale nessun interesse per le applicazioni. Pertanto trascureremo completamente queste fluttuazioni e considereremo le grandezze termodinamiche come grandezze che variano soltanto al variare dello stato macroscopico del corpo [1]).

Consideriamo due corpi che si trovano in equilibrio termico mutuo; questi corpi costituiscono un sistema isolato. Allora l'entropia S del sistema ha un massimo (per una data energia E del sistema). L'energia E è la somma delle energie E_1 e E_2 di ciascuno dei corpi: $E = E_1 + E_2$. Lo stesso riguarda anche l'entropia S del sistema, e poiché l'entropia di ciascuno dei corpi è una funzione dell'energia dello stesso corpo $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$. Poiché $E_2 = E - E_1$, dove E è una costante, S è in realtà una funzione di una variabile indipedente, e la condizione indispensabile del massimo si può scrivere nella forma

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0,$$

---

[1]) Le fluttuazioni delle grandezze termodinamiche saranno appositamente studiate nel capitolo XII.

da cui

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}.$$

Questo risultato si può facilmente generalizzare al caso di un numero qualsiasi di corpi che si trovano in equilibrio mutuo.

Quindi, se il sistema si trova in stato di equilibrio termodinamico, la derivata dell'entropia rispetto all'energia per tutte le sue parti è la stessa, cioè costante in tutto il sistema. La grandezza inversa della derivata dell'entropia S del corpo rispetto all'energia E si chiama *temperatura assoluta* o semplicemente temperatura T:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \tag{9,1}$$

Le temperature dei corpi che si trovano in equilibrio mutuo sono quindi le stesse: $T_1 = T_2$.

Come l'entropia, la temperatura è evidentemente una grandezza di carattere propriamente statistico che ha senso solo per i corpi macroscopici.

Consideriamo, inoltre, due corpi che costituiscono un sistema isolato, ma che non si trovano in mutuo equilibrio. Le loro temperature T_1 e T_2 non sono uguali. L'equilibrio tra i corpi si stabilirà nel tempo e le loro temperature diventeranno a poco a poco uguali. La loro entropia comune $S = S_1 + S_2$ deve aumentare, vale a dire che la sua derivata rispetto al tempo deve essere positiva:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dt} > 0.$$

Poiché l'energia totale si conserva, si ha $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$, cosicché

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2}\right)\frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Supponiamo che la temperatura del secondo corpo sia maggiore di quella del primo ($T_2 > T_1$). Allora $dE_1/dt > 0$ (e rispettivamente $dE_2/dt < 0$). In altre parole, l'energia del secondo corpo diminuisce mentre l'energia del primo aumenta. Questa proprietà della temperatura si può formulare come segue: l'energia passa dai corpi con temperatura maggiore a quelli con temperatura minore.

L'entropia S è una grandezza adimensionale. Pertanto dalla definizione (9,1) segue che la temperatura ha la dimensione di un'energia e può essere misurata in unità di energia, per esempio, in erg. Ma l'erg risulta essere in generale una grandezza troppo elevata, e nella pratica la temperatura viene misurata in unità particolari, dette *gradi Kelvin* o semplicemente *gradi*. Il coefficiente di passaggio dagli erg ai gradi, cioè il numero di erg in un grado, si chiama

costante di Boltzmann che si indica usualmente con k; questa costante è [1])

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grado.}$$

In seguito, conveniamo di intendere in tutte le formule la temperatura in unità energetiche. Per passare nei calcoli numerici alla temperatura misurata in gradi, è sufficiente sostituire T con kT. L'utilizzazione costante del fattore k, la cui unica destinazione è nel ricordare che si tratta di unità di misura convenzionali della temperatura, complicherebbe inutilmente le formule.

Se si utilizza la temperatura espressa in gradi, per evitare la comparsa della costante k nelle relazioni termodinamiche generali, questa costante si introduce anche nella definizione di entropia e in luogo della (7,7) si scrive

$$S = k \ln \Delta\Gamma. \tag{9,2}$$

Allora la formula (9,1) della definizione di temperatura, cosí come tutte le relazioni termodinamiche generali, che saranno ricavate in questo capitolo, restano invariate passando ai gradi.

Quindi, la regola del passaggio ai gradi implica la seguente sostituzione nelle formule:

$$T \to kT, \quad S \to \frac{S}{k}. \tag{9,3}$$

§ 10. *Movimento macroscopico*

Contrariamente al movimento microscopico delle molecole, si chiama movimento macroscopico un movimento al quale partecipano in blocco tutte le parti macroscopiche che costituiscono il corpo. Consideriamo la questione della possibilità di un movimento macroscopico in stato di equilibrio termodinamico.

Dividiamo il corpo in un gran numero di piccole (ma macroscopiche) parti, e siano M_a, E_a, $\mathbf{P}_a$ la massa, l'energia e l'impulso dell'a-esima parte. L'entropia S_a di ogni parte è una funzione della sua energia interna, cioè della differenza tra la sua energia totale E_a e l'energia cinetica $P_a^2/2M_a$ del suo movimento macroscopico [2]). Pertanto l'entropia totale si può scrivere nella forma

$$S = \sum_a S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a}\right). \tag{10,1}$$

---

[1]) Diamo a titolo di informazione anche il coefficiente di passaggio dai gradi agli elettronvolt: 1 eV = 11.606 gradi.

[2]) Il fatto che l'entropia del corpo è una funzione solo della sua energia interna deriva immediatamente dal principio di relatività di Galileo; il numero di stati quantistici e, quindi, anche il peso statistico (al cui logaritmo corrisponde l'entropia) devono essere gli stessi in tutti i riferimenti inerziali, in particolare, in quello in cui il corpo è in quiete.

Supponiamo il corpo isolato. Allora insieme all'energia, si conservano anche l'impulso totale e il momento angolare totale del corpo:

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{costante}, \quad \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a] = \text{costante} \tag{10,2}$$

($\mathbf{r}_a$ sono i raggi vettori delle parti del corpo). In stato di equilibrio, l'entropia totale S del corpo come funzione degli impulsi $\mathbf{P}_a$ ha un massimo per le condizioni supplementari (10,2). Utilizzando il noto metodo dei moltiplicatori di Lagrange, troviamo le condizioni necessarie di massimo uguagliando a zero le derivate rispetto a $\mathbf{P}_a$ della somma

$$\sum_a \{S_a + \mathbf{a}\mathbf{P}_a + \mathbf{b}[\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a]\} \tag{10,3}$$

con $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ vettori costanti. In virtú della definizione di temperatura, derivando S_a rispetto a $\mathbf{P}_a$[1]), si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a} S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a}\right) = -\frac{\mathbf{P}_a}{M_a T} = -\frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

($\mathbf{v}_a = \mathbf{P}_a/M_a$ è la velocità dell'a-esima parte del corpo). Quindi, derivando la (10,3) troviamo $-\mathbf{v}_a/T + \mathbf{a} + [\mathbf{b}\mathbf{r}_a] = 0$, ossia

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + [\mathbf{\Omega}\mathbf{r}_a], \tag{10,4}$$

dove $\mathbf{u} = T\mathbf{a}$, $\mathbf{\Omega} = T\mathbf{b}$ sono vettori costanti.

Il risultato ottenuto ha un significato fisico semplice. Se le velocità di tutte le parti del corpo sono date dalla formula (10,4) con $\mathbf{u}$ e $\mathbf{\Omega}$ uguali per tutte le parti, questo significa che si tratta di un moto traslatorio del corpo in blocco, con velocità costante $\mathbf{u}$ e di una sua rotazione con velocità angolare costante $\mathbf{\Omega}$. Siamo giunti cosí a un risultato molto importante: essendo in equilibrio termodinamico, un sistema isolato può compiere solo un moto d'insieme uniforme traslatorio e rotatorio; nessun altro movimento macroscopico interno è possibile in stato di equilibrio [2]).

Nel seguito considereremo usualmente corpi immobili; corrispondentemente l'energia E sarà l'energia interna del corpo.

Abbiamo utilizzato sinora soltanto la condizione necessaria del massimo di entropia in funzione degli impulsi, omettendo la condizione sufficiente imposta alle sue derivate seconde. È facile vedere

[1]) La derivata di un vettore è un vettore le cui componenti sono uguali alle derivate rispetto alle componenti del vettore di cui si prende la derivata.

[2]) A scanso di equivoci, diamo un'eccezione di questa regola: l'elio liquido superfluido non può ruotare come un tutt'uno. Questo fenomeno sarà studiato in un altro libro del presente Corso ; notiamo qui solo che la dimostrazione fatta è inapplicabile in questo caso, poiché la distribuzione delle velocità è soggetta a una condizione supplementare (potenzialità di un movimento superfluido) per cui deve essere determinato il massimo dell'entropia.

che quest'ultima conduce a una conclusione importante secondo cui la temperatura può essere solo positiva: $T > 0$ [1]). Per questo non è neanche necessario calcolare le derivate seconde, ma basta ragionare come segue.

Consideriamo un corpo isolato immobile in blocco. Se la temperatura fosse negativa, l'entropia aumenterebbe al decrescere del suo argomento. Poiché l'entropia tende ad aumentare, il corpo tenderebbe a disintegrarsi spontaneamente disperdendosi (l'impulso totale essendo $\Sigma \mathbf{P}_a = 0$) in modo tale che l'argomento di ciascuna delle entropie S_a della somma (10,1) prenda il piú piccolo valore possibile. In altre parole, per $T < 0$ l'equilibrio dei corpi sarebbe impossibile.

Facciamo qui la seguente osservazione. Sebbene la temperatura del corpo o di qualche sua parte non possa essere negativa, tuttavia sono possibili degli equilibri incompleti tali che la temperatura corrispondente a una determinata parte dei gradi di libertà del corpo è negativa (piú in dettaglio vedi § 73).

§ 11. *Processo adiabatico*

Tra le azioni esterne diverse cui è soggetto un corpo, quelle che si riducono alle variazioni delle condizioni esterne costituiscono un gruppo a parte. Con condizioni esterne intendiamo in senso lato campi esterni diversi. Spesso il volume assegnato del corpo funge, praticamente, da condizioni esterne. In certo senso questo caso si può anche considerare come un campo esterno di tipo particolare, poiché le pareti che delimitano il volume sono equivalenti per la loro azione a una barriera di potenziale che ostacola l'uscita delle particelle all'esterno del corpo.

Se un corpo non è soggetto a nessun'altra azione, oltre alla variazione delle condizioni esterne, si dice che il corpo è *termoisolato*. Sottolineiamo che anche se il corpo termoisolato non interagisce con altri corpi, esso in generale non è isolato e la sua energia può variare nel tempo.

Dal punto di vista propriamente meccanico, un corpo termoisolato differisce da un corpo isolato solo per il fatto che, grazie alla presenza del campo esterno variabile, la sua hamiltoniana (energia) dipende esplicitamente dal tempo: $E = E(p, q, t)$. Se il corpo interagisce direttamente anche con altri corpi, non si potrebbe associare ad esso una hamiltoniana, poiché l'interazione dipenderebbe non solo dalle coordinate delle molecole del corpo, ma anche dalle coordinate delle molecole degli altri corpi.

---

[1]) La temperatura $T = 0$ (zero assoluto) corrisponde a $-273{,}15°$ della scala Celsius.

La conseguenza di questa circostanza è che la legge dell'aumento dell'entropia sussiste non solo per i sistemi isolati, ma anche per i corpi termoisolati. Infatti, noi consideriamo qui il campo esterno come funzione completamente assegnata delle coordinate e del tempo, trascurando, in particolare, l'azione inversa del corpo sul campo. In altre parole, il campo è qui un ente propriamente meccanico e non statistico, e in questo senso si può dire che la sua entropia è nulla. Da ciò consegue l'affermazione sopra fatta.

Supponiamo che il corpo sia termoisolato e che le condizioni esterne in cui si trova il corpo varino in modo sufficientemente lento. Un tale processo è detto processo *adiabatico*. Mostriamo che in un processo adiabatico l'entropia del corpo resta invariata, cioè che il processo è reversibile.

Caratterizzeremo le condizioni esterne con alcuni parametri che sono funzioni date del tempo. Supponiamo, ad esempio, che vi sia un solo parametro di questo genere, che indicheremo con λ. La derivata dell'entropia rispetto al tempo, dS/dt, dipenderà dalla velocità $d\lambda/dt$ di variazione del parametro λ. Essendo $d\lambda/dt$ piccola, si può sviluppare dS/dt in serie di potenze di $d\lambda/dt$. Il termine d'ordine zero dello sviluppo non contiene $d\lambda/dt$ e scompare, ma per $d\lambda/dt = 0$ si ha anche $dS/dt = 0$, dato che l'entropia di un sistema isolato in equilibrio termodinamico deve restare invariata per condizioni esterne costanti. Ma anche il termine del primo ordine proporzonale a $d\lambda/dt$ deve annullarsi. Infatti, questo termine cambia di segno quando $d\lambda/dt$ cambia di segno, mentre, secondo la legge dell'aumento dell'entropia, dS/dt è sempre positiva. Ne segue che lo sviluppo di dS/dt inizia dai termini del secondo ordine, cioè per $d\lambda/dt$ piccole si ha

$$\frac{dS}{dt} = A\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)^2,$$

da cui

$$\frac{dS}{d\lambda} = A\frac{d\lambda}{dt}.$$

Quindi, al tendere di $d\lambda/dt$ a zero si annulla anche $dS/d\lambda$, il che dimostra la reversibilità del processo adiabatico.

Sottolineiamo che, anche se il processo adiabatico è reversibile, non ogni processo reversibile è adiabatico. La condizione di reversibilità di un processo richiede solo che l'entropia totale di tutto il sistema isolato sia costante, ma le entropie delle singole parti possono sia aumentare che diminuire. Per un processo adiabatico si chiede invece una condizione piú forte: resta costante anche l'entropia del corpo dato pur costituendo questo corpo solo una parte del sistema isolato.

Abbiamo definito sopra un processo adiabatico come processo sufficientemente lento. Piú precisamente, le condizioni esterne devono variare cosí lentamente che ad ogni istante si potrebbe considerare che il corpo si trovi in stato di equilibrio corrispondente alle condizioni esterne dell'istante in esame. In altre parole, il processo deve essere lento rispetto all'istaurarsi dell'equilibrio nel corpo in questione [1]).

Ricaviamo una forma che permette di calcolare in modo propriamente termodinamico i diversi valori medi. Supponiamo a tale scopo che il corpo effettui un processo adiabatico e determiniamo la derivata dE/dt della sua energia rispetto al tempo. Per definizione, l'energia termodinamica è $E = \overline{E(p, q; \lambda)}$, dove $E(p, q; \lambda)$ è l'hamiltoniana del corpo dipendente da λ come parametro. Come è noto dalla meccanica (vedi I, § 40), la derivata totale dell'operatore di Hamilton rispetto al tempo è uguale alla sua derivata parziale rispetto al tempo:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}.$$

Nel presente caso $E(p, q; \lambda)$ dipende esplicitamente dal tempo tramite $\lambda(t)$, pertanto si può scrivere

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t} \frac{d\lambda}{dt}.$$

Poiché la media sulla distribuzione statistica e la derivazione rispetto al tempo si possono evidentemente eseguire in ordine qualsiasi, si ha

$$\frac{dE}{dt} = \overline{\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt}} = \overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}} \frac{d\lambda}{dt} \tag{11,1}$$

(la derivata $d\lambda/dt$ è una data funzione del tempo e può essere portata fuori dal segno di media).

È importante osservare che, poiché il processo è adiabatico, il valore medio della derivata $\partial E(p, q; \lambda)/\partial\lambda$ nella (11,1) si può interpretare come la media sulla distribuzione statistica corrispondente

---

[1]) Questa condizione può di fatto risultare molto debole, cosicché un processo adiabatico «lento» può praticamente diventare sufficientemente «rapido». Cosí, per esempio, nella dilatazione di un gas (diciamo in un cilindro a pistone) la velocità del pistone deve essere piccola solo rispetto alla velocità del suono nel gas, cioè può praticamente essere molto grande.

Nei corsi generali di fisica la dilatazione adiabatica (o la compressione) spesso è definita come «sufficientemente rapida». In questo caso, si tiene conto di un altro aspetto del problema: il processo deve avvenire cosí rapidamente che durante questo tempo il corpo non riesca a scambiare calore con l'ambiente circostante. Si tratta quindi della condizione che deve praticamente assicurare l'isolamento termico del corpo e si suppone tacitamente che la condizione di lentezza, rispetto ai processi che portano all'equilibrio, sia verificata.

all'equilibrio per un dato valore del parametro λ, cioè per le condizioni esterne esistenti al dato istante.

La derivata $\frac{dE}{dt}$ si può scrivere in un'altra forma, considerando la grandezza termodinamica E come funzione dell'entropia S del corpo e dei parametri esterni λ. Siccome l'entropia S resta costante in un processo adiabatico, si ha

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \frac{d\lambda}{dt}, \tag{11,2}$$

dove l'indice della parentesi significa che la derivata è presa per S costante.

Confrontando la (11,1) con la (11,2), troviamo

$$\overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S. \tag{11,3}$$

Questa è la formula cercata. Essa permette di calcolare in modo termodinamico le medie (sulla distribuzione statistica in equilibrio) di grandezze della forma $\partial E\,(p, q; \lambda)/\partial\lambda$. Si ha spesso a che fare con grandezze di questo genere, studiando le proprietà dei corpi macroscopici e, di conseguenza, la formula (11,3) gioca un ruolo molto importante in statistica. Si tratta, per esempio, del calcolo delle diverse forze agenti sul corpo (i parametri λ sono qui le coordinate di una o di un'altra parte del corpo; vedi per la pressione il paragrafo seguente), del calcolo del momento magnetico o del momento elettrico dei corpi (i parametri λ sono qui il vettore campo magnetico o il vettore campo elettrico), ecc.

Tutti i ragionamenti precedenti, relativi alla meccanica classica, si possono ripetere anche per la teoria quantistica con la sola differenza che in luogo dell'energia $E\,(p, q; \lambda)$ bisogna parlare dappertutto dell'operatore di Hamilton $\hat{H}$. La formula (11,3) diventa in questo caso

$$\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S, \tag{11,4}$$

dove il trattino indica che si considera la media statistica completa (che include automaticamente la media quantistica).

§ 12. *Pressione*

L'energia E del corpo, come grandezza termodinamica, gode della proprietà di additività; l'energia del corpo è pari alla somma delle energie delle sue parti (macroscopiche [1]). Della stessa proprietà gode anche un'altra grandezza termodinamica: l'entropia.

[1]) Poiché trascuriamo l'energia di interazione tra queste parti; questo non si può fare se ci interessiamo ai fenomeni dovuti alla presenza di superfici di separazione tra i diversi corpi (allo studio di questi fenomeni è dedicato il capitolo XV).

L'additività dell'energia e dell'entropia conduce al seguente risultato importante. Se il corpo si trova in equilibrio termico, si può allora affermare che la sua entropia, per un valore dato dell'energia (o l'energia per una data entropia), dipende solo dal *volume* del corpo e non dalla sua forma [1]). Infatti, il cambiamento della forma del corpo si può rappresentare come una permutazione delle sue diverse parti per cui l'entropia e l'energia, come grandezze additive, non cambiano. In questo caso, si suppone ovviamente che il corpo non si trovi in un campo di forze, esterne, cosicché lo spostamento delle parti del corpo nello spazio non implica un cambiamento delle energie.

Quindi, lo stato macroscopico di un corpo immobile in equilibrio è completamente determinato solo da due grandezze, per esempio, dal volume e dall'energia. Tutte le altre grandezze termodinamiche si possono esprimere come funzioni di queste due. È ovvio che, in virtú di questa mutua interdipendenza delle diverse grandezze termodinamiche, si può assumere come variabile indipendente qualsiasi altra coppia di queste grandezze.

Determiniamo ora la forza esercitata dal corpo sulla frontiera del suo volume. In accordo con le note formule della meccanica, la forza agente su un elemento di superficie $d\mathbf{s}$ è

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}},$$

dove $E(p, q; \mathbf{r})$ è l'energia del corpo come funzione delle coordinate e degli impulsi delle sue particelle, nonché del raggio vettore dell'elemento di superficie in esame che nel caso dato funge da parametro esterno. Facendo la media su questa uguaglianza ed usando la formula (11.3), otteniamo

$$\overline{\mathbf{F}} = -\overline{\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}}\right)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}},$$

dove V è il volume. Poiché la variazione del volume è $d\mathbf{s}\, d\mathbf{r}$, dove $d\mathbf{s}$ è l'elemento di superficie, allora si ha $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = d\mathbf{s}$ e quindi

$$\overline{\mathbf{F}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S d\mathbf{s}.$$

Di qui è evidente che la forza media agente sull'elemento di superficie è diretta come la normale a questo elemento ed è proporzionale

[1]) Queste affermazioni sono di fatto applicabili ai liquidi e ai gas, ma non ai solidi. Per cambiare la forma di un solido (per deformarlo), occorre compiere un certo lavoro, il che implica un cambiamento dell'energia del solido. Questo è legato al fatto che lo stato deformato del solido è, per essere rigorosi, un equilibrio termodinamico incompleto (ma il tempo di rilassamento pei stabilire un equilibrio completo è cosí lungo che un corpo deformato può essere considerato sotto molti aspetti come un corpo in stato di equilibrio).

alla sua area (*legge di Pascal*). Il modulo della forza agente sull'unità di superficie è

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S. \tag{12,1}$$

Questa grandezza si chiama *pressione*.

Nel definire la temperatura con la formula (9,1), abbiamo considerato un corpo che non era a contatto con nessun altro corpo e, in particolare, non circondato da nessun ambiente esterno. In quelle condizioni si poteva parlare di variazioni dell'energia e dell'entropia del corpo senza precisare il carattere del processo. Nel caso generale, invece, in cui il corpo si trova in un ambiente esterno (o circondato dalle pareti del recipiente), la formula (9,1) deve essere precisata. Infatti, se durante il processo il volume del corpo in esame cambia, questo influisce inevitabilmente anche sullo stato dei corpi a contatto e per determinare la temperatura, bisognerebbe considerare contemporaneamente tutti i corpi a contatto (per esempio, il corpo insieme al recipiente in cui si trova). Se si vuole determinare la temperatura a partire dalle grandezze termodinamiche del solo corpo in esame, bisogna considerare costante il volume del corpo. In altre parole, la temperatura sarà determinata come la derivata dell'energia del corpo rispetto alla sua entropia al volume costante:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V. \tag{12,2}$$

Le uguaglianze (12,1-2) si possono scrivere insieme in forma differenziale:

$$dE = T\,dS - P\,dV. \tag{12,3}$$

Questa è una delle relazioni termodinamiche fondamentali.

Le pressioni dei corpi in equilibrio mutuo sono le stesse. Questo segue immediatamente dal fatto che l'equilibrio termico presuppone, in ogni caso, l'equilibrio meccanico; in altre parole, le forze con cui due corpi qualsiasi interagiscono (lungo la superficie di contatto) devono mutuamente essere compensate, cioè essere uguali in modulo ed opposte in direzione.

L'uguaglianza delle pressioni nel caso dell'equilibrio può anche essere ricavata dalla condizione di massimo dell'entropia, cosí come è stata dimostrata l'uguaglianza delle temperature al § 9. A tale scopo, consideriamo due parti a contatto di un sistema isolato che si trova in equilibrio. Una delle condizioni indispensabili perché l'entropia sia massima è che essa sia massima rispetto alla variazione dei volumi V_1 e V_2 delle parti, rimanendo invariati gli stati delle altre parti; quest'ultima condizione significa, in particolare, che

la somma $V_1 + V_2$ resta invariata. Se S_1, S_2 sono le entropie delle due parti, si ha

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0.$$

Ma dalla relazione (12,3), riscritta nella forma

$$dS = \frac{1}{T}\,dE + \frac{P}{T}\,dV,$$

segue che $\partial S/\partial V = P/T$, cosicché $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Essendo le temperature T_1 e T_2 le stesse, in equilibrio, si ottiene l'uguaglianza delle pressioni: $P_1 = P_2$.

È da tener presente che allo stabilirsi dell'equilibrio termico l'uguaglianza delle pressioni (cioè l'equilibrio meccanico) si stabilisce molto piú rapidamente che l'uguaglianza delle temperature; pertanto sono assai frequenti i casi in cui la pressione lungo il corpo è costante, anche se la temperatura non è costante. Infatti, la non costanza della pressione è dovuta alla presenza di forze non compensate che implicano la comparsa di un movimento macroscopico che eguaglia la pressione molto piú rapidamente di quanto non avvenga per l'eguaglianza delle temperature non legata al movimento macroscopico.

È facile vedere che in ogni stato di equilibrio la pressione del corpo deve essere positiva. Infatti, per $P > 0$ si ha $(\partial S/\partial V)_E > 0$, e l'entropia potrebbe aumentare solo all'espandersi del corpo, il che è ostacolato dai corpi circostanti. Viceversa, per $P < 0$, sarebbe $(\partial S/\partial V)_E < 0$, e il corpo tenderebbe a comprimersi arbitrariamente, e questo sarebbe accompagnato da un aumento dell'entropia.

Tuttavia esiste una differenza sostanziale tra la condizione di positività della temperatura e quella di positività della pressione. I corpi con temperatura negativa sarebbero assolutamente instabili e come tali non possono esistere in natura. Quanto agli stati a pressione negativa (non in equilibrio), essi possono essere realizzati in natura, avendo una stabilità limitata. Infatti, una compressione spontanea del corpo è legata al «distacco» del corpo dalle pareti del recipiente o alla formazione di cavità interne al corpo, cioè alla formazione di una nuova superficie; questa circostanza rende possibile la realizzazione di pressioni negative nei cosiddetti stati metastabili [1]).

§ 13. Lavoro e quantità di calore

Le forze esterne applicate a un corpo possono esercitare su di esso un *lavoro* che, secondo le regole generali della meccanica, sarà

[1]) Vedere la definizione di stati metastabili al § 21; per le pressioni negative vedere anche la nota alla pag. 289.

determinato dal prodotto di queste forze per gli spostamenti corrispondenti. Questo lavoro può essere compiuto per mettere il corpo in movimento macroscopico (in generale per modificarne l'energia cinetica), per spostare il corpo in un campo esterno (per esempio, per sollevarlo nel campo di gravità). A noi interesserà soprattutto il caso in cui il lavoro compiuto sul corpo ne cambia il volume (cioè le forze esterne implicano la compressione del corpo lasciandolo immobile).

Conveniamo di considerare dappertutto positivo il lavoro R compiuto dalle forze esterne sul corpo in esame. Il lavoro negativo, $R < 0$, significa corrispondentemente che il corpo stesso compie un lavoro (uguale a $|R|$) su un oggetto esterno (per esempio, durante la sua espansione).

Tenendo presente che la forza agente sull'unità di supperficie del corpo è la pressione e che il prodotto dell'area dell'elemento di superficie per il suo spostamento è il volume descritto da questo elemento, troviamo che il lavoro compiuto sul corpo al variare del suo volume (per unità di tempo) è

$$\frac{dR}{dt} = -P\frac{dV}{dt} \tag{13,1}$$

(al comprimere del corpo si ha $dV/dt < 0$, cosicché $dR/dt > 0$). Questa formula è ugualmente applicabile ai processi reversibili e a quelli irreversibili; si chiede però che sia verificata un'unica condizione: durante tutto il processo il corpo deve trovarsi in stato di equilibrio meccanico, vale a dire che ad ogni istante la pressione deve essere costante lungo tutto il corpo.

Se il corpo è termoisolato, ogni variazione della sua energia è legata al lavoro compiuto su di esso. Nel caso generale di un corpo non termoisolato, oltre al lavoro, esso acquisisce (o cede) energia anche direttamente trasmessa dagli altri corpi a contatto. Questa parte della variazione dell'energia si chiama quantità di *calore* Q acquisita (o ceduta) dal corpo. Quindi, la variazione dell'energia del corpo (in unità di tempo) si può scrivere nella forma

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \tag{13,2}$$

Come per il lavoro, conveniamo di considerare positivo il calore acquisito dal corpo da sorgenti esterne.

Con l'energia E nella (13,2) bisogna in generale intendere l'energia totale del corpo, che include l'energia cinetica del movimento macroscopico. Tuttavia, considereremo usualmente il lavoro legato alla variazione del volume di un corpo immobile; in questo caso, l'energia si riduce all'energia interna del corpo.

Nella condizioni in cui il lavoro è dato dalla formula (13,1), si ha per la quantità di calore

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P\frac{dV}{dt}. \tag{13,3}$$

Supponiamo che durante l'intero processo il corpo si possa considerare, ad ogni istante, in stato di equilibrio termico corrispondente ai valori dell'energia e del volume del corpo allo stesso istante (sottolineiamo che questo non significa che il processo debba essere necessariamente reversibile, poiché il corpo può non trovarsi in equilibrio con i corpi circostanti). In questo caso, in base alla relazione (12,3) che determina il differenziale della funzione $E(S, V)$, l'energia del corpo in equilibrio, si può scrivere

$$\frac{dE}{dt} = T\frac{dS}{dt} - P\frac{dV}{dt}.$$

Confrontando con la (13,3), otteniamo per la quantità di calore

$$\frac{dQ}{dt} = T\frac{dS}{dt}. \tag{13,4}$$

Il lavoro dR e la quantità di calore dQ acquisiti dal corpo in una variazione infinitesima del suo stato non sono differenziali totali di nessuna grandezza [1]). Soltanto la somma $dQ + dR$, cioè la variazione dE dell'energia, è un differenziale totale. Pertanto si può parlare dell'energia E in un dato stato, ma non si può parlare, per esempio, della quantità di calore del corpo in questo stato. In altre parole, l'energia del corpo non può essere divisa in energia termica e in quella meccanica. Una tale divisione è possibile solo nel caso in cui si tratti di una variazione dell'energia. La variazione dell'energia al passare del corpo da uno stato ad un altro si può separare in quantità di calore acquisita (o ceduta) dal corpo e lavoro compiuto su di esso (o compiuto da esso sugli altri corpi). Questa divisione non viene definita in un modo univoco dagli stati iniziale e finale del corpo, ma dipende dal carattere del processo stesso. In altre parole, il lavoro e la quantità di calore sono delle funzioni del processo, che avviene nel corpo e non soltanto degli stati iniziale e finale del corpo. Questo si manifesta assai chiaramente nel caso in cui il corpo è soggetto a un processo ciclico che inizia e finisce con uno stesso stato. Infatti, in questo caso la variazione dell'energia è nulla, mentre il corpo può acquisire (o cedere) una quantità di calore (o di lavoro). Matematicamente questo si traduce nel fatto che l'integrale, esteso a un contorno chiuso, del differenziale totale dE è uguale a zero, ma l'integrale di dQ e dR, che non sono differenziali totali, è diverso da zero.

---

[1]) In questo senso le notazioni dR e dQ non sono completamente esatte e pertanto cercheremo di non usarle.

La quantità di calore che deve ricevere un corpo affinché la sua temperatura si elevi di un'unità si chiama *calore specifico*. È evidente che il calore specifico del corpo dipende dalle condizioni in cui esso è stato scaldato. Si indica usualmente con C_v il calore specifico a volume costante e con C_p il calore specifico a pressione costante. È evidente che

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{13,5}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{13,6}$$

Soffermiamoci sui casi in cui la formula (13,4) della quantità di calore è inapplicabile e, al tempo stesso, risulta possibile ricavare per questa grandezza certe disuguaglianze. Esistono dei processi in cui il corpo non si trova in equilibrio termico, benché la temperatura (o la pressione) sia costante lungo il corpo. Tali sono, per esempio, le reazioni chimiche che avvengono in una miscela omogenea di sostanze interagenti. Grazie alla presenza nel corpo stesso di un processo irreversibile (reazione chimica), l'entropia del corpo aumenta anche indipendentemente dal calore acquisito, cosicché si può affermare che la disuguaglianza

$$\frac{dQ}{dt} < T\frac{dS}{dt} \tag{13,7}$$

verificata.

Una disuguaglianza analoga si può scrivere nel caso di un processo irreversibile avente per effetto il passaggio del corpo da uno stato di equilibrio in un altro stato di equilibrio vicino a quello iniziale, durante il quale il corpo non si trovi in equilibrio [1]). In questo caso, si può scrivere la seguente disuguaglianza tra la quantità di calore δQ acquisita dal corpo durante il processo e la variazione della sua entropia δS:

$$\delta Q < T\delta S. \tag{13,8}$$

§ 14. *Funzione termica*

Se in un processo resta costante il volume del corpo, si ha $dQ = dE$, cioè la quantità di calore acquisita dal corpo è pari alla variazione della sua energia. Se invece il processo avviene a pressione costante, la quantità di calore si può scrivere in forma di differenziale

$$dQ = d(E + PV) = dW \tag{14,1}$$

---

[1]) Può servire di esempio il processo di Joule — Thomson (vedi § 18) a debole variazione di pressione.

di una determinata grandezza

$$W = E + PV \tag{14,2}$$

che si chiama *funzione termica* del corpo [1]). La variazione della funzione termica in processi che avvengono a pressione costante è quindi uguale alla quantità di calore acquisita dal corpo.

È facile determinare il differenziale totale della funzione termica. Sostituendo $dE = T\,dS - P\,dV$ in $dW = dE + P\,dV + V\,dP$, otteniamo

$$dW = T\,dS + V\,dP. \tag{14,3}$$

Di qui segue che

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S. \tag{14,4}$$

Se il corpo è termoisolato (ricordiamo che questo non significa affatto che esso sia isolato), si ha $dQ = 0$, e dalla (14,1) segue che per processi che avvengono in corpi termoisolati a pressione costante si ha

$$W = \text{costante}, \tag{14,5}$$

cioè la funzione termica si conserva.

Il calore specifico C_v si può scrivere, partendo dalla relazione $dE = T\,dS - P\,dV$, nella forma

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \tag{14,6}$$

Analogamente si ha per il calore specifico C_p

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P. \tag{14,7}$$

Si vede che a pressione costante la funzione termica gode di proprietà analoghe a quelle che ha l'energia a volume costante.

§ 15. *Energia libera e potenziale termodinamico*

Il lavoro corrispondente a una variazione isotermica reversibile infinitesima dello stato del corpo si può scrivere in forma di un differenziale di una certa grandezza.

$$dR = dE - dQ = dE - T\,dS = d\,(E - TS),$$

ossia

$$dR = dF, \tag{15,1}$$

dove

$$F = E - TS \tag{15,2}$$

[1]) Questa funzione si chiama anche *entalpia* o *contenuto termico* del sistema.

è una nuova funzione di stato del corpo che si chiama sua *energia libera*. Quindi, il lavoro compiuto su un corpo soggetto a un processo isotermico è pari alla variazione della sua energia libera.

Determiniamo il differenziale dell'energia libera. Sostituendo $dE = T\,dS - P\,dV$ in $dF = dE - T\,dS - S\,dT$, otteniamo

$$dF = -S\,dT - P\,dV. \tag{15,3}$$

Di qui sono evidenti le seguenti uguaglianze:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{15,4}$$

Utilizzando la relazione $E = F + TS$, si può esprimere l'energia mediante l'energia libera come segue:

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V. \tag{15,5}$$

Le formule (12,1-2), (14,4), (15,4) mostrano che, conoscendo una delle grandezze E, W o F (come funzione di due variabili corrispondenti) e calcolandone le derivate parziali, si possono determinare tutte le altre grandezze termodinamiche. Per questa ragione le grandezze E, W, F si chiamano in generale *potenziali termodinamici* (in analogia con il potenziale meccanico) o funzioni caratteristiche: l'energia E rispetto alle variabili S, V, la funzione termica W rispetto a S, P, l'energia libera F rispetto a V, T.

Ci manca ancora un potenziale termodinamico rispetto alle variabili P, T. Per ottenerlo, sostituiamo nella (15,3) $P\,dV = d\,(PV) - V\,dP$ e, portando $d\,(PV)$ a primo membro dell'uguaglianza, ricaviamo

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP, \tag{15,6}$$

dove abbiamo introdotto la nuova grandezza

$$\Phi = E - TS + PV = F + PV = W - TS, \tag{15,7}$$

detta *potenziale termodinamico* (nel senso stretto della parola) [1].

Dalla (15,6) ricaviamo le uguaglianze evidenti

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \tag{15,8}$$

La funzione termica si esprime mediante Φ, cosí come E si esprime mediante F

$$W = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P. \tag{15,9}$$

---

[1]) In alcuni testi di fisica le grandezze F e Φ si chiamano anche, rispettivamente, energia libera di Helmholtz ed energia libera di Gibbs.

Se oltre al volume esistono ancora altri parametri λ_i che determinano lo stato del sistema, l'espressione del differenziale dell'energia deve essere completata da termini proporzionali ai differenziali $d\lambda_i$

$$dE = T\,dS - P\,dV + \sum_i \Lambda_i\,d\lambda_i, \tag{15,10}$$

dove Λ_i sono funzioni determinate di stato del corpo. Poiché il passaggio ad altri potenziali non interessa le variabili λ_i, è chiaro che gli stessi termini vanno aggiunti ai differenziali di F, Φ, W

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \sum_i \Lambda_i\,d\lambda_i,$$

ecc. Pertanto le grandezze Λ_i si possono ottenere differenziando qualsiasi potenziale rispetto a λ_i (è da ricordarsi quali altre variabili si suppongono costanti quando si considera la derivata). Ricordando anche la formula (11,3), si può scrivere una relazione analoga

$$\overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T, V} \tag{15,11}$$

che esprime il valore medio della derivata rispetto a un parametro dell'hamiltoniana del corpo mediante la derivata rispetto allo stesso parametro dell'energia libera (analogamente mediante le derivate di Φ o W).

Osserviamo il seguente fatto: se i valori dei parametri λ_i variano di poco, le grandezze E, F, Φ, W subiscono ugualmente delle piccole variazioni. È evidente che le loro variazioni saranno uguali se ciascuna di esse è considerata per una coppia di grandezze costanti

$$(\delta E)_{S,\,V} = (\delta F)_{T,\,V} = (\delta W)_{S,\,P} = (\delta \Phi)_{T,\,P}. \tag{15,12}$$

Questa affermazione, o meglio, il *teorema delle piccole correzioni*, spesso sarà utilizzata nel seguito.

L'energia libera e il potenziale termodinamico godono di una proprietà importante che determina la direzione delle variazioni nei diversi processi irreversibili. Partiamo dalla disuguaglianza (13,7); sostituendovi dQ/dt dalla (13,3), otteniamo

$$\frac{dE}{dt} + P\frac{dV}{dt} < T\frac{dS}{dt}. \tag{15,13}$$

Supponiamo che il processo sia isotermico a volume costante (T = costante, V = costante). Allora questa disuguaglianza si può riscrivere come segue

$$\frac{d(E - TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} < 0. \tag{15,14}$$

Quindi, i processi irreversibili che avvengono a temperatura e volume costanti implicano una diminuzione dell'energia libera del corpo.

Analogamente, per P = costante e T = costante la disuguaglianza (15,13) diventa

$$\frac{d\Phi}{dt} < 0, \tag{15,15}$$

cioè i processi irreversibili che avvengono a temperatura e pressione costanti implicano una diminuzione del potenziale termodinamico [1]. Quindi, in stato di equilibrio termico, l'energia libera e il potenziale termodinamico del corpo sono minimi: la prima rispetto a tutte le variazioni dello stato con T e V costanti, e il secondo rispetto alle variazioni dello stato con T e P costanti.

PROBLEMA

Come si può calcolare l'energia cinetica media delle particelle di un corpo, conoscendo la formula della sua energia libera?

Soluzione. L'hamiltoniana (o l'operatore di Hamilton nel caso quantistico) si può scrivere nella forma $E(p, q) = U(q) + K(p)$, dove $U(q)$ è l'energia potenziale di interazione delle particelle del corpo, $K(p)$ la loro energia cinetica. Quest'ultima è una funzione quadratica degli impulsi, inversamente proporzionale alla massa m delle particelle (per un corpo composto di particelle identiche). Pertanto si può scrivere considerando m come parametro:

$$\frac{\partial E(p, q; m)}{\partial m} = -\frac{1}{m} K(p).$$

Quindi, applicando la formula (15,11), otteniamo l'energia cinetica media

$$K = \overline{K(p)} = -m\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{T, V}.$$

§ 16. *Relazioni tra le derivate delle grandezze termodinamiche*

Le coppie di grandezze termodinamiche piú convenienti e piú usate sono T, V e T, P. È quindi indispensabile trasformare le diverse derivate delle grandezze termodinamiche, le une mediante le altre, per esprimere altre variabili, sia dipendenti che indipendenti.

Se vengono usate V, T come variabili indipendenti, conviene esprimere i risultati della trasformazione mediante la pressione P e il calore specifico C_v (come funzioni di V e T). L'equazione che lega la pressione, il volume e la temperatura si chiama *equazione di stato* di un dato corpo. In tal modo, le formule in questione devono permettere di calcolare le diverse derivate delle grandezze termodinamiche a partire dall'equazione di stato e del calore specifico C_v.

Analogamente, scegliendo P e T come variabili indipendenti, bisogna esprimere i risultati della trasformazione mediante V e C_p (come funzioni di P e T).

[1]) Si ricordi che nei due casi si tratta di processi (per esempio, di reazioni chimiche) in cui il corpo non è in equilibrio, cosicché il suo stato non è determinato univocamente dalla temperatura e dal volume (o dalla pressione).

In questo caso, è da tener presente che la dipendenza di C_v da V oppure di C_p da P (ma non dalla temperatura) può essere determinata a partire dall'equazione di stato. È facile vedere infatti che la derivata $(\partial C_v/\partial V)_T$ può essere trasformata in modo tale che sarà determinata a partire dalla funzione $P(V, T)$. Tenendo conto che $S = -(\partial F/\partial T)_V$, abbiamo

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V\,\partial T} = -T\frac{\partial^3 F}{\partial V\,\partial T^2} = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

ma poiché $(\partial F/\partial V)_T = -P$, ricaviamo la formula richiesta

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \tag{16,1}$$

In modo analogo ricaviamo la formula

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \tag{16,2}$$

(per la trasformazione occorre applicare le formule (15,8)).

Mostriamo come si possono trasformare alcune tra le piú usate derivate termodinamiche.

Le derivate dell'entropia rispetto al volume o alla pressione possono essere calcolate a partire dall'equazione di stato mediante le seguenti formule, che sono conseguenza immediata delle espressioni per i differenziali delle grandezze termodinamiche.

Abbiamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

ovvero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16,3}$$

Analogamente

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$$

ovvero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{16,4}$$

La derivata $(\partial E/\partial V)_T$ si calcola partendo dall'uguaglianza $dE = T\,dS - P\,dV$ come

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

o, sostituendovi la (16,3),

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{16,5}$$

Analogamente si possono ricavare le seguenti formule:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{16,6}$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{16,7}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_p - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V = C_v + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16,8}$$

Mostriamo infine come si può calcolare il calore specifico C_v a partire dal calore specifico C_p e dall'equazione di stato prendendo T, P come variabili principali. Poiché $C_v = T\,(\partial S/\partial T)_V$, si tratta qui di trasformare la derivata $(\partial S/\partial T)_V$ in funzione di altre variabili indipendenti. La via piú semplice per ottenere questa trasformazione è utilizzare gli jacobiani [1]).

Scriviamo

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T\frac{\dfrac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\dfrac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}} =$$

$$= T\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = C_p - T\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.$$

---

[1]) Si chiama jacobiano $\dfrac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$ il determinante

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial x} & \dfrac{\partial u}{\partial y} \\ \dfrac{\partial v}{\partial x} & \dfrac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \tag{I}$$

Esso gode delle seguenti proprietà evidenti:

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \tag{II}$$

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y. \tag{III}$$

Inoltre, si verificano le seguenti relazioni:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)}\,\frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}, \tag{IV}$$

$$\frac{d}{dt}\,\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial\left(\frac{du}{dt}, v\right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial\left(u, \frac{dv}{dt}\right)}{\partial(x, y)}. \tag{V}$$

Sostituendovi la (16,4), ricaviamo la formula richiesta

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \tag{16,9}$$

Analogamente, trasformando $C_p = T\,(\partial S/\partial T)_P$ in variabili T, V, si può ricavare la formula

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \tag{16,10}$$

La derivata $(\partial P/\partial V)_T$ è sempre negativa: per dilatazione isotermica del corpo la sua pressione diminuisce sempre (al § 21 questo fatto sarà dimostrato rigorosamente). Pertanto segue dalla (16,10) che per tutti i corpi si ha

$$C_p > C_v. \tag{16,11}$$

Nella dilatazione (o compressione) adiabatica del corpo l'entropia resta invariata. Quindi, la relazione tra la temperatura, il volume e la pressione del corpo soggetto a un processo adiabatico è determinata dalle diverse derivate calcolate ad entropia costante. Ricaviamo le formule che permettono di calcolare queste derivate a partire dall'equazione di stato del corpo e dal suo calore specifico.

Passando alle variabili V, T, abbiamo per la derivata della temperatura rispetto al volume

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

o, sostituendo la (16,3),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16,12}$$

Analogamente ricaviamo la formula

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{16,13}$$

Si vede da queste formule che se il coefficiente di dilatazione termica $(\partial V/\partial T)_P$ è positivo (negativo), allora per dilatazione adiabatica la temperatura del corpo diminuisce (aumenta) [1].

---

[1]) Al § 21 sarà dimostrato rigorosamente che si ha sempre $C_v > 0$, e quindi si ha anche $C_p > 0$.

Calcoliamo poi la compressibilità adiabatica del corpo. Scriviamo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\dfrac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}}{\dfrac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)}} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

ovvero

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{16,14}$$

Dalla disuguaglianza $C_p > C_v$ segue che la compressibilità adiabatica è sempre minore in modulo della compressibilità isotermica.

Usando le formule (16,9-10), si possono ricavare dalla (16,14) le relazioni

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \tag{16,15}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{16,16}$$

§ 17. *Scala termodinamica delle temperature*

Mostriamo come si può, almeno in linea di principio, costruire una scala termodinamica delle temperature usando a tale scopo un corpo arbitrario, la cui equazione di stato non è supposta nota. In altre parole, il problema è di stabilire mediante questo corpo la dipendenza $T = T(\tau)$ della scala assoluta della temperatura T da una scala puramente convenzionale τ determinata da un « termometro » a graduazione arbitraria.

Partiamo a tale scopo dalla seguente relazione (tutte le grandezze (si riferiscono al corpo in questione):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

abbiamo usato qui la (16,4)). Poiché tra τ e T vi è una relazione biunivoca, si può indifferentemente scrivere la derivata rispetto a T o τ costante. Riscriviamo la derivata $(\partial V/\partial T)_P$ nella forma

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT}.$$

Allora abbiamo

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau = -T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT},$$

ovvero

$$\frac{d \ln T}{d\tau} = -\frac{\left(\dfrac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}. \tag{17,1}$$

A secondo membro dell'uguaglianza figurano grandezze che possono essere misurate direttamente come funzioni della temperatura convenzionale τ: $(\partial Q/\partial P)_\tau$ è determinata dalla quantità di calore che deve essere trasmessa al corpo affinché nella dilatazione la sua temperatura resti costante, e la derivata $(\partial V/\partial \tau)_P$ è determinata dalla variazione del volume quando il corpo viene riscaldato. Quindi, la formula (17,1) risolve il problema affrontato permettendo di determinare la dipendenza cercata $T = T(\tau)$.

In questo caso, bisogna tener presente che, integrando la relazione (17,1), si ottiene $\ln T$ a meno di una costante additiva. Quindi, la temperatura T viene determinata a meno di un fattore arbitrario. Questo risultato è ovvio, poiché la scelta delle unità di misura della temperatura assoluta è arbitraria, il che è equivalente alla presenza di un fattore arbitrario nella dipendenza $T = T(\tau)$

§ 18. *Processo di Joule — Thomson*

Consideriamo un processo in cui un gas (o un liquido), soggetto alla pressione P_1, passa in modo stazionario in un recipiente in cui la pressione è P_2. La stazionarietà del processo significa che durante tutto il processo le pressioni P_1 e P_2 restano costanti. Un tale processo si può rappresentare in modo schematico come il passaggio di

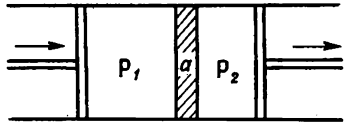

Fig. 2

un gas attraverso una parete porosa (a nella fig. 2), e le pressioni si mantengono costanti da ambedue le parti della parete mediante due pistoni, l'uno entrante e l'altro uscente. Se i pori della parete sono sufficientemente piccoli, si può considerare nulla la velocità della corrente macroscopica del gas. Supponiamo inoltre che il gas sia termoisolato dall'ambiente circostante.

Il processo descritto si chiama *processo di Joule — Thomson.* Sottolineiamo che questo processo è irreversibile, il che è evidente già dalla presenza della parete con piccoli pori, che, creando un forte attrito, annulla la velocità del gas.

Supponiamo che una certa quantità di gas, che occupava a pressione P_1 il volume V_1, passi (in modo termoisolato) in un volume V_2 in cui la pressione è P_2. La variazione dell'energia $E_2 - E_1$ del gas sarà pari al lavoro che deve essere compiuto sul gas perché esso esca dal volume V_1 (questo lavoro è P_1V_1) meno il lavoro compiuto dal gas stesso per occupare il volume V_2 a pressione P_2 (questo lavo-

ro è P_2V_2). Quindi abbiamo $E_2 - E_1 = P_1V_1 - P_2V_2$, cioè $E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2$, ovvero

$$W_1 = W_2. \tag{18,1}$$

Quindi, nel processo di Joule — Thomson la funzione termica del gas si conserva.

La variazione della temperatura per piccole variazioni della pressione in seguito al processo di Joule — Thomson è determinata dalla derivata $(\partial T/\partial P)$, calcolata a funzione termica costante. Trasformiamo questa derivata passando alle variabili P, T. Abbiamo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} = \frac{\dfrac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)}}{\dfrac{\partial(P, W)}{\partial(P, T)}} = -\frac{\left(\dfrac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial W}{\partial T}\right)_P},$$

da cui, applicando le formule (14,7) e (16,7), ricaviamo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]. \tag{18,2}$$

La variazione dell'entropia è determinata dalla derivata $(\partial S/\partial P)_W$. Ricaviamo dalla relazione $dW = T\,dS + VdP$ scritta nella forma $dS = dW/T - V\,dP/T$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T}. \tag{18,3}$$

Questa grandezza è sempre negativa, come doveva essere: il passaggio di un gas a una pressione minore mediante il processo irreversibile di Joule — Thomson implica un aumento dell'entropia.

Vogliamo dire ancora qualche parola su un processo in cui un gas, che si trova inizialmente in uno dei due recipienti comunicanti, dilatandosi passa nell'altro; è ovvio che questo processo non è stazionario e le pressioni nei due recipienti variano finché non diventano uguali. Si ha inoltre che quando un gas si dilata nel vuoto nel modo sopradescritto la sua energia E si conserva. Se in seguito alla dilatazione il volume totale cambia molto poco, la variazione della temperatura è determinata dalla derivata $(\partial T/\partial V)_E$. Passando in questa derivata alle variabili V, T, otteniamo la formula

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_v}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{18,4}$$

Per la variazione dell'entropia abbiamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \tag{18,5}$$

Come c'era da aspettarsi, l'entropia aumenta per dilatazione, cioè all'aumentare del volume.

§ 19. *Lavoro massimo*

Consideriamo un sistema termoisolato costituito da piú corpi che non si trovano in equilibrio mutuo termico. Durante il processo di raggiungimento dell'equilibrio il sistema può compiere un lavoro (su qualche oggetto esterno). Ma il passaggio allo stato di equilibrio può essere eseguito in diversi modi e saranno diversi anche gli stati di equilibrio finali del sistema; in particolare, saranno diverse la sua energia e l'entropia.

Ciò premesso, il lavoro totale che può essere compiuto da un sistema non in equilibrio dipenderà da come si è raggiunto l'equilibrio, e si può porre la questione di sapere in che modo deve avvenire il passaggio allo stato di equilibrio, affinché il sistema effettui il lavoro massimo possibile. Ciò che ci interessa in questo caso è il lavoro che si esplica in virtú del fatto che il sistema non è in equilibrio; questo significa che bisogna eliminare il lavoro che avrebbe potuto essere compiuto per conto della dilatazione generale del sistema: un tale lavoro potrebbe essere compiuto da un sistema che si trova in equilibrio. Quindi, supporremo che in seguito al processo il volume generale del sistema resti inalterato (anche se può variare durante il processo).

Sia E_0 l'energia originaria del sistema, e sia $E(S)$ l'energia in stato di equilibrio come funzione dell'entropia del sistema. Poiché il sistema è termoisolato, il lavoro da esso compiuto è pari semplicemente alla variazione dell'energia

$$|R| = E_0 - E(S)$$

(scriviamo $|R|$ perché abbiamo supposto che sia $R < 0$ se il lavoro è compiuto dal sistema stesso).

Derivando $|R|$ rispetto all'entropia S dello stato finale, abbiamo

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = -T,$$

dove T è la temperatura dello stato finale; la derivata si calcola per un dato valore del volume del sistema nello stato finale (che coincide con il suo valore iniziale). Si vede che questa derivata è negativa, cioè che $|R|$ diminuisce all'aumentare di S. Ma l'entropia di un sistema termoisolato non può decrescere. Pertanto $|R|$ raggiungerà il valore massimo possibile se S resta costante durante tutto il processo.

Possiamo quindi concludere che il sistema produce il lavoro massimo nel caso in cui la sua entropia resti costante, vale a dire che il passaggio allo stato di equilibrio è un processo reversibile.

Calcoliamo il lavoro massimo che può essere compiuto nello scambio di una piccola quantità di energia tra due corpi a tempera-

ture diverse, T_1 e T_2; sia $T_2 > T_1$. Sottolineiamo soprattutto che se lo scambio di energia avvenisse tra due corpi in diretto contatto non sarebbe compiuto nessun lavoro; il processo sarebbe irreversibile (l'entropia dei due corpi aumenterebbe di $\delta E\,(1/T_1 - 1/T_2)$, dove δE è la quantità di energia trasportata.)

Quindi, per realizzare un trasporto di energia reversibile e per ottenere il corrispondente lavoro massimo, bisogna introdurre nel sistema un corpo ausiliario (*motore termico*) che effettui un determinato processo reversibile ciclico. Questo processo deve essere effettuato in modo tale che i corpi operanti lo scambio di energia abbiano la stessa temperatura. Piú precisamente, il motore a temperatura T_2 si mette in contatto con il corpo avente la temperatura T_2 e assorbe da esso isotermicamente una determinata energia. Poi il motore si raffredda adiabaticamente sino alla temperatura T_1, a questa temperatura cede l'energia al corpo avente la temperatura T_1 e, infine, torna adiabaticamente allo sato originario. Per le espansioni dovute a questo processo, il motore termico produce un lavoro sugli oggetti esterni. Il processo ciclico descritto si chiama *ciclo di Carnot*.

Osserviamo, prima di passare al calcolo del lavoro massimo ottenuto, che si può fare a meno del motore termico poiché in seguito al processo esso torna allo stato originario. Supponiamo che il corpo a temperatura maggiore perda una quantità di energia $-\delta E_2 = -T_2\delta S_2$ e che il primo corpo acquisisca un'energia $\delta E_1 = T_1\delta S_1$. Data la reversibilità del processo, la somma delle entropie dei due corpi resta costante, cioè $\delta S_1 = -\delta S_2$. Il lavoro compiuto è pari alla diminuzione dell'energia totale dei corpi, vale a dire

$$|\delta R|_{\max} = -\delta E_1 - \delta E_2 = -T_1\delta S_1 - T_2\delta S_2 = -(T_2 - T_1)\,\delta S_2,$$

ovvero

$$|\delta R|_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}\,|\delta E_2|. \qquad (19,1)$$

Il rapporto tra il lavoro compiuto e la quantità di energia consumata si chiama *rendimento* η. Il rendimento massimo, quando l'energia passa da un corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore, è uguale, secondo la (19,1), a

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \qquad (19,2)$$

È piú conveniente utilizzare il *coefficiente di utilizzazione* n determinato come rapporto tra il lavoro compiuto e il lavoro massimo che può essere ottenuto per date condizioni iniziali. È evidente che $n = \eta/\eta_{\max}$.

§ 20. *Lavoro massimo compiuto da un corpo che si trova in un ambiente esterno*

Consideriamo ora il problema del lavoro massimo sotto un altro aspetto. Supponiamo che il corpo si trovi in un ambiente esterno e che la temperatura T_0 e la pressione P_0 dell'ambiente siano diverse dalla temperatura T e dalla pressione P del corpo. Il corpo può produrre lavoro su un oggetto supposto termoisolato sia dall'ambiente che dal corpo in esame. L'ambiente costituisce, insieme al corpo che vi si trova e all'oggetto di applicazione del lavoro, un sistema isolato. Il volume e l'energia dell'ambiente sono cosí grandi che la variazione di queste grandezze, causata dai processi cui è soggetto il corpo, non implica variazione notevole della temperatura e della pressione dell'ambiente, che si possono quindi considerare costanti.

Se l'ambiente non esistesse, il lavoro compiuto dal corpo su un oggetto termoisolato per una data variazione dello stato del corpo (cioè dati gli stati iniziale e finale) sarebbe una grandezza completamente determinata, pari alla variazione dell'energia del corpo. Ma la presenza dell'ambiente, che partecipa anche al processo, rende non univoco il risultato, ed è quindi indispensabile sapere quale è il lavoro massimo che il corpo può compiere per una data variazione del suo stato.

Se passando da uno stato a un altro il corpo compie un lavoro su un oggetto esterno, allora nel passaggio inverso dal secondo stato al primo una sorgente esterna deve compiere un lavoro sul corpo. Al passaggio diretto, in cui il corpo compie il lavoro massimo $|R|_{max}$, corrisponde il passaggio inverso, la cui realizzazione richiede che la sorgente esterna produca il lavoro minimo R_{min}. È evidente che i lavori $|R|_{max}$ e R_{min} coincidono, cosicché i problemi del loro calcolo sono completamente equivalenti; pertanto parleremo d'ora in poi del lavoro compiuto sul corpo da una sorgente di lavoro esterna termoisolata.

Durante il processo il corpo può scambiare calore e lavoro con l'ambiente. Il lavoro compiuto dall'ambiente sul corpo deve, ovviamente, essere isolato dal lavoro totale compiuto sul corpo, in quanto ci interessa solo il lavoro compiuto dalla data sorgente esterna. Quindi, la variazione totale dell'energia ΔE del corpo per una certa variazione (non necessariamente piccola) del suo stato consta di tre elementi: il lavoro R compiuto sul corpo dalla sorgente esterna, il lavoro compiuto dall'ambiente e il calore ricevuto dall'ambiente. Come è stato già detto, essendo grandi le dimensioni dell'ambiente, la sua temperatura e la pressione si possono considerare costanti; pertanto il lavoro compiuto sul corpo è $P_0\Delta V_0$, e la quantità di calore ceduta dall'ambiente è uguale a $-T_0\Delta S_0$ (le lettere con l'indice zero si riferiscono all'ambiente, e quelle senza

indice al corpo). Quindi abbiamo

$$\Delta E = R + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0.$$

Poiché il volume dell'ambiente, compreso il corpo, resta invariato, si ha $\Delta V_0 = -\Delta V$. Inoltre, in virtú della legge dell'aumento dell'entropia, abbiamo $\Delta S + \Delta S_0 \geqslant 0$ (l'entropia di una sorgente di lavoro termoisolata non varia), cosicché $\Delta S_0 \geqslant -\Delta S$. Pertanto da $R = \Delta E - P_0 \Delta V_0 + T_0 \Delta S_0$ ricaviamo

$$R \geqslant \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V. \tag{20,1}$$

Il segno di uguaglianza si ottiene in un processo reversibile. Quindi, possiamo ancora concludere che il passaggio si esegue con un minimo di lavoro compiuto (e, corrispondentemente, il passaggio inverso richiede un massimo di lavoro compiuto) se si ha un processo reversibile. Il lavoro minimo è dato dalla formula

$$R_{\min} = \Delta (E - T_0 S + P_0 V) \tag{20,2}$$

(T_0 e P_0 come grandezze costanti si possono portare fuori dal segno Δ), cioè questo lavoro è pari alla variazione delle grandezze $E - T_0 S + P_0 V$. Per il lavoro massimo questa formula deve, evidentemente, essere scritta con il segno opposto:

$$|R|_{\max} = -\Delta (E - T_0 S + P_0 V) \tag{20,3}$$

poiché si sostituisce lo stato iniziale con quello finale e viceversa.

Se durante il processo il corpo si trova ad ogni istante in stato di equilibrio (ma non, naturalmente, in equilibrio con l'ambiente), per una variazione infinitesima dello stato la formula (20,2) si può riscrivere in un altro modo; sostituendo $dE = T\,dS - P\,dV$ in $dR_{\min} = dE - T_0\,dS + P_0\,dV$, otteniamo

$$dR_{\min} = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV. \tag{20,4}$$

Notiamo due casi particolari importanti. Se il volume e la temperatura del corpo restano invariati, e se l'ultima è pari alla temperatura dell'ambiente, ricaviamo allora dalla (20,2) $R_{\min} = \Delta (E - TS)$, ossia

$$R_{\min} = \Delta F, \tag{20,5}$$

cioè il lavoro minimo è pari alla variazione dell'energia libera del corpo. Se invece sono costanti la temperatura e la pressione del corpo, se cioè $T = T_0$, $P = P_0$, abbiamo

$$R_{\min} = \Delta \Phi, \tag{20,6}$$

cioè il lavoro compiuto dalla sorgente esterna è pari alla variazione del potenziale termodinamico del corpo.

Sottolineiamo che in questi due casi particolari si tratta di un corpo che non si trova in equilibrio e quindi il suo stato è determinato non soltanto da T e V (o da P); in caso contrario la costanza di queste grandezze significherebbe che non vi è nessun processo. Si può trattare, per esempio, di una reazione chimica in una miscela di sostanze reagenti le une con le altre, del processo di dissoluzione, ecc.

Supponiamo ora che un corpo immerso in un ambiente esterno sia abbandonato a se stesso e che non sia soggetto a nessun lavoro. In un tale corpo avverranno spontaneamente processi irreversibili che lo condurranno in stato di equilibrio. In questo caso, nella disuguaglianza (20,1) bisogna porre $R = 0$, e quindi si avrà

$$\Delta (E - T_0 S + P_0 V) \leqslant 0. \qquad (20,7)$$

Questo significa che, in seguito a processi avvenuti nel corpo, la grandezza $E - T_0 S + P_0 V$ decrescerà fino a raggiungere un minimo all'equilibrio.

In particolare, nei processi spontanei a temperatura $T = T_0$ e a pressione $P = P_0$ costanti decresce il potenziale termodinamico Φ del corpo, e nei processi a temperatura $T = T_0$ e a volume costanti decresce la sua energia libera F. Questi risultati sono stati già ottenuti, da un altro punto di vista, al § 15. Osserviamo che la conclusione tratta qui non suppone di fatto costanti la temperatura e il volume (o la pressione) del corpo durante tutto il processo: si può affermare che il potenziale termodinamico (o l'energia libera) del corpo diminuisce in seguito ad ogni processo, all'inizio e alla fine del quale la temperatura e la pressione (o il volume) sono le stesse (e uguali alla temperatura e alla pressione dell'ambiente), anche se esse variano durante il processo.

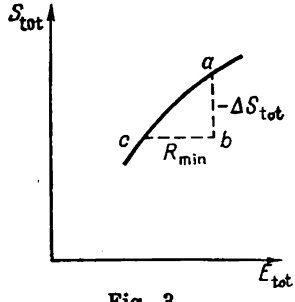

Fig. 3

Al lavoro minimo si può attribuire ancora un altro significato termodinamico. Sia S_{tot} l'entropia totale del corpo e dell'ambiente; se il corpo si trova in equilibrio con l'ambiente, S_{tot} è una funzione della loro energia totale E_{tot}

$$S_{tot} = S_{tot}(E_{tot}).$$

Supponiamo che il corpo non si trovi in equilibrio con l'ambiente; allora la loro entropia totale differisce dal valore $S_{tot}(E_{tot})$ (per uno stesso valore dell'energia totale E_{tot}) di un valore $\Delta S_{tot} < 0$. Nella fig. 3 la curva continua rappresenta la funzione $S_{tot}(E_{tot})$, e il segmento verticale ab la grandezza $-\Delta S_{tot}$. Il segmento orizzontale bc rappresenta la variazione dell'energia totale nel passaggio

reversibile del corpo dallo stato di equilibrio con l'ambiente in uno stato corrispondente al punto *b*. In altre parole, questo segmento rappresenta il lavoro minimo che una determinata sorgente esterna deve compiere per far passare il corpo dallo stato di equilibrio con l'ambiente nel dato stato; lo stato di equilibrio in questione (il punto *c* nella fig. 3) non coincide, ovviamente, con lo stato di equilibrio corrispondente al valore dato E_{tot} (il punto *a*).

Poiché il corpo rappresenta una parte molto piccola dell'intero sistema, i processi cui è soggetto implicano variazioni trascurrabili dell'energia e dell'entropia totali. Dalla fig. 3 segue che

$$\Delta S_{tot} = -\frac{dS_{tot}(E_{tot})}{dE_{tot}} R_{min}.$$

Ma la derivata dE_{tot}/dS_{tot} è la temperatura di equilibrio del sistema, cioè la temperatura T_0 dell'ambiente. Quindi,

$$\Delta S_{tot} = -\frac{R_{min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \qquad (20,8)$$

Questa formula mostra come l'entropia di un sistema isolato (corpo+ambiente) differisce dal suo massimo se il corpo è in equilibrio con l'ambiente; in questo caso, ΔE, ΔS e ΔV sono le differenze tra i valori dell'energia, dell'entropia e del volume del corpo nello stato che stiamo considerando e in quello di equilibrio completo.

§ 21. *Disuguaglianze termodinamiche*

Ricavando le condizioni di equilibrio termico dalla condizione di massimo dell'entropia, abbiamo considerato finora soltanto le sue derivate prime. Richiedendo che le derivate rispetto all'energia e al volume si annullino, abbiamo ottenuto (§§ 9, 12) come condizioni di equilibrio le condizioni di uguaglianza delle temperature e delle pressioni in tutte le parti del corpo. Tuttavia l'annullamento delle derivate prime è solo la condizione necessaria di estremo, ma essa non garantisce che l'entropia abbia un massimo. Per determinare le condizioni sufficienti di massimo, occorre, come è noto, studiare il differenziale secondo della funzione in esame.

È conveniente però eseguire questo studio partendo non dalla condizione di massimo dell'entropia di un sistema isolato, ma da un'altra condizione che le è equivalente [1]). Separiamo dal corpo in esame una piccola (ma macroscopica) parte. Rispetto a questa parte le altre parti del corpo si possono considerare come ambiente esterno.

---

[1]) Per quanto riguarda la dipendenza dell'entropia dagli impulsi del movimento macroscopico, abbiamo già studiato (§ 10) le condizioni imposte sia alle derivate prime che alle derivate seconde, il che ci ha permesso di determinare la condizione di mancanza di moti macroscopici nel corpo e la condizione di positività della temperatura.

In questo caso, come nel paragrafo precedente, si può affermare che all'equilibrio è minima la grandezza.

$$E - T_0 S + P_0 V,$$

dove E, S, V sono l'energia, l'entropia e il volume della parte in esame del corpo, e T_0, P_0 la temperatura e la pressione dell'ambiente, cioè delle altre parti del corpo. Al tempo stesso, T_0 e P_0 sono, evidentemente, la temperatura e la pressione della parte considerata in stato di equilibrio.

Quindi, allontanandosi di poco dall'equilibrio, la variazione della grandezza $E - T_0 S + P_0 V$ deve essere positiva, cioè

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0. \tag{21,1}$$

In altre parole, si può affermare che il lavoro minimo, che deve essere compiuto per far passare la parte in esame del corpo dallo stato di equilibrio in ogni altro stato vicino, deve essere positivo.

In seguito, in tutti i coefficienti corrispondenti agli scostamenti delle grandazze termodinamiche dai loro stati di equilibrio i valori si sottintenderanno calcolati all'equilibrio e saranno omessi gli indici zero.

Sviluppando δE in serie (considerando E come funzione di S e V), otteniamo a meno dei termini del secondo ordine

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2\right).$$

Ma $\partial E/\partial S = T$, $\partial E/\partial V = -P$, cosicché i termini del primo ordine sono uguali qui a $T\delta S - P\delta V$ e, sostituendo δE nella (21,1), essi si annullano. Quindi, si ottiene la condizione

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 > 0. \tag{21,2}$$

Come è noto, perché questa disuguaglianza sia verificata per δS e δV arbitrarie, è necessario che siano soddisfatte le seguenti condizioni [1]):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \tag{21,3}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\right)^2 > 0. \tag{21,4}$$

Ma poiché si ha

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}$$

---

[1]) Un caso particolare in cui nella (21,4) vi è il segno di uguaglianza sarà studiato al § 152.

a condizione (21,3) assume la forma $T/C_v > 0$, ossia

$$C_v > 0, \tag{21,5}$$

cioè il calore specifico a volume costante è sempre positivo.

La condizione (21,4) si può scrivere in forma di uno jacobiano:

$$\frac{\partial\left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right]}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} > 0.$$

Passando alle variabili T e V, abbiamo

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Poiché $C_v > 0$, questo è equivalente alla condizione

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \tag{21,6}$$

cioè un aumento di volume a temperatura costante implica sempre una diminuzione della pressione.

Le condizioni (21,5) e (21,6) si chiamano *disuguaglianze termodinamiche*. Gli stati in cui queste condizioni non sono verificate sono instabili e non possono esistere in natura.

È stato già detto al § 16 che, in virtú della disuguaglianza (21,6) e della formula (16,10), si ha sempre $C_p > C_v$. Tenendo conto della (21,5), si può quindi concludere che si ha sempre anche

$$C_p > 0. \tag{21,7}$$

La positività di C_v e C_p significa che l'energia è una funzione crescente monotonamente della temperatura a volume costante, mentre la funzione termica è anche funzione della temperatura, ma a pressione costante. Per quanto riguarda l'entropia, essa cresce monotonamente insieme alla temperatura sia a volume costante che a pressione costante.

Le condizioni (21,5-6) ricavate per ogni piccola parte del corpo sono valide, ovviamente, anche per tutto il corpo in blocco, poiché in equilibrio le temperature e le pressioni sono le stesse per tutte le parti del corpo. In questo caso si suppone che il corpo sia omogeneo (stiamo studiando qui solo corpi di questo genere). Sottolineiamo che le condizioni (21,5-6) sono appunto legate all'omogeneità del corpo. Si può, per esempio, considerare un corpo le cui particelle sono mantenute insieme dalle forze di gravitazione; un corpo simile non è, evidentemente, omogeneo e la sua densità aumenta verso il centro. Per un tale corpo nel suo insieme il calore specifico può anche essere minore di zero, cioè il corpo può riscaldarsi al decrescere dell'energia.

Osserviamo che questo non contraddice il fatto che il calore specifico è positivo per ogni piccola parte del corpo, poiché l'energia di tutto il corpo in tali condizioni non è uguale alla somma delle energia delle sue parti: esiste ancora l'energia supplementare di interazione gravitazionale tra queste parti.

Le disuguaglianze ricavate sono condizioni di equilibrio. Ma esse non sono ancora sufficienti perché l'equilibrio sia completamente stabile.

Possono esistere degli stati tali per cui gli scostamenti infinitesimi implicano una diminuzione dell'entropia in seguito alla quale il corpo torna allo stato iniziale, mentre per un certo scostamento finito l'entropia può risultare maggiore di quella nello stato iniziale. Per un tale scostamento finito il corpo non torna allo stato iniziale; viceversa, esso tenderà a un altro stato di equilibrio corrispondente al massimo di entropia, superiore al massimo di entropia nello stato iniziale. Data questa possibilità, bisogna distinguere tra gli stati di equilibrio i cosiddetti stati *metastabili* dagli stati *stabili*. Se il corpo si trova in uno stato metastabile, allora per uno scostamento sufficientemente grande da esso, il corpo può non tornare allo stato iniziale. Benché lo stato metastabile sia, entro certi limiti, stabile, presto o tardi il corpo passerà necessariamente in un altro stato, stabile. A questo ultimo corrisponde il piú grande fra tutti i massimi possibili della entropia; se il corpo si scosta da un tale stato, presto o tardi vi torna.

§ 22. *Principio di Le Chatelier*

Consideriamo un sistema isolato composto dall'ambiente e da un corpo immerso in esso. Sia S l'entropia totale del sistema, e sia y una grandezza riferita al corpo, tale che la condizione di massimo di S per questa grandezza sia $\partial S/\partial y = 0$; questo significa che il corpo in quanto tale si trova in equilibrio, senza essere necessariamente in equilibrio con l'ambiente. Inoltre, sia x un'altra grandezza termodinamica riferita allo stesso corpo e tale che, se accanto alla condizione $\partial S/\partial y = 0$ si verificherà anche $\partial S/\partial x = 0$, ciò vorrà dire che il corpo si trova non soltanto in equilibrio interno, ma anche in equilibrio con l'ambiente.

Poniamo

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial S}{\partial y}. \tag{22,1}$$

Per l'equilibrio termodinamico completo l'entropia S deve essere massima. A tale scopo, oltre alle condizioni

$$X = 0, \; Y = 0, \tag{22,2}$$

devono essere verificate anche le disuguaglianze

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \qquad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0 \tag{22,3}$$

con

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0. \tag{22,4}$$

Supponiamo ora che sotto un'azione esterna trascurabile sia violato l'equilibrio del corpo con l'ambiente e cha sia alterata la grandezza x e violata la condizione $X = 0$; supponiamo inoltre che la suddetta azione non interessi la grandezza y. Sia Δx la variazione della grandezza x; in questo caso, la variazione di X all'istante dell'azione sarà

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

La variazione di x per y costante viola, ovviamente, la condizione $Y = 0$, cioè la condizione dell'equilibrio interno del corpo. Ristabilito questo equilibrio, la grandezza $X \equiv \Delta X$ assume il valore

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x,$$

dove la derivata è calcolata per Y costante, uguale a zero.

Confrontiamo i due valori di ΔX. Utilizzando le proprietà degli jacobiani, abbiamo

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\dfrac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\dfrac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\dfrac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\dfrac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}.$$

Il denominatore del secondo termine di questa espressione è positivo in accordo con la condizione (22,3); tenendo conto anche della disuguaglianza (22,4), troviamo che

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0, \tag{22,5}$$

ossia

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{Y=0}|. \tag{22,6}$$

Le disuguaglianze (22,5) o (22,6) costituiscono il cosiddetto *principio di Le Chatelier*.

Considereremo la variazione Δx della grandezza x come misura dell'azione esterna sul corpo, e ΔX come misura della variazione delle proprietà del corpo sotto questa azione. La disuguaglianza (22,6) mostra che, ristabilito l'equilibrio interno del corpo rotto dall'azione

esterna, il valore di ΔX diminuisce. Pertanto il principio di Le Chatelier si può formulare come segue:

Un'azione esterna che porta il corpo fuori dall'equilibrio provoca in esso processi tendenti a diminuire i risultati di questa azione.

Esplicitiamo l'enunciato con qualche esempio.

Prima di tutto conviene modificare un po' la definizione delle grandezze X e Y, utilizzando la formula (20,8) secondo la quale la variazione dell'entropia del sistema ambiente + corpo è pari a $-R_{\min}/T_0$, dove T_0 è la temperatura dell'ambiente, $R_{\min}$ il lavoro minimo necessario per far passare il corpo dallo stato di equilibrio con l'ambiente allo stato dato. Pertanto possiamo scrivere

$$X = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x}, \quad Y = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial y}. \tag{22,7}$$

Per una variazione infinitesima dello stato del corpo abbiamo (cfr. la (20,4))

$$dR_{\min} = (T - T_0)\, dS - (P - P_0)\, dV;$$

tutte le grandezze senza indice si riferiscono, qui e piú avanti, al corpo e quelle con l'indice zero all'ambiente.

Sia x l'entropia S del corpo. Allora si ha $X = (T - T_0)/T_0$. La condizione di equilibrio $X = 0$ dà $T = T_0$, cioè l'uguaglianza delle temperature del corpo e dell'ambiente. Le disuguaglianze (22,5) e (22,6) assumono la forma

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} > 0, \tag{22,8}$$

$$|(\Delta T)_y| > |(\Delta T)_{Y=0}|. \tag{22,9}$$

Il significato di queste disuguaglianze è il seguente. La variazione delle grandezza x, l'entropia del corpo, significa che si trasmette (o si toglie) al corpo una quantità di calore. Come risultato si rompe l'equilibrio del corpo stesso e, in particolare, varia la sua temperatura (di grandezza $(\Delta T)_y$). Ristabilito l'equilibrio del corpo, la variazione della sua temperatura diminuisce in modulo (diventa uguale a $(\Delta T)_{Y=0}$): come se fosse diminuita l'azione che rompe l'equilibrio del corpo. Si può dire che il riscaldamento (il raffreddamento) del corpo provoca in esso processi tendenti a diminuire (aumentare) la sua temperatura.

Sia ora x il volume V del corpo. Allora si ha $X = -(P - P_0)/T_0$ In equilibrio $X = 0$, cioè $P = P_0$. Le disuguaglianze (22,5) e (22,6) danno

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0} < 0, \tag{22,10}$$

$$|(\Delta P)_y| > |(\Delta P)_{Y=0}|. \tag{22,11}$$

Se il corpo è portato fuori dall' equilibrio per una variazione del suo volume (a temperatura costante), cambia la pressione; ristabilito l'equilibrio del corpo, la variazione della pressione diminuisce in modulo. Tenendo presente che la diminuzione del volume del corpo aumenta la sua pressione (e viceversa), si può dire che la diminuzione (l'aumento) del volume del corpo stimola in esso processi tendenti a diminuire (aumentare) la sua pressione.

Nel seguito avremo a che fare con numerose applicazioni di questi risultati (soluzioni, reazioni chimiche, ecc.).

Osserviamo ancora che se nelle disuguaglianze (22,8) si prende come y il volume del corpo, si avrà

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p},$$

poiché in questo caso la condizione $Y = 0$ significa che $P = P_0$, cioè la pressione è costante. Quindi, ritroviamo le disuguaglianze già note $C_p > C_v > 0$.

Analogamente, se nella (22,10) si prende come y l'entropia del corpo, la condizione $Y = 0$ significherà la costanza della temperatura $T = T_0$ e si otterrà

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

risultato già noto.

§ 23. *Teorema di Nernst*

Il fatto che il calore specifico C_v sia positivo significa che l'energia è una funzione monotona crescente della temperatura. Viceversa, al decrescere della temperatura l'energia diminuisce monotonamente e, di conseguenza, alla temperatura minima possibile, cioè per lo zero assoluto, il corpo deve trovarsi in uno stato che abbia l'energia minima possibile. Considerando l'energia come la somma delle energie delle parti in cui il corpo è supposto diviso, si può affermare che ciascuna di queste parti si trova in uno stato con l'energia minima; è chiaro che alla somma minima devono corrispondere anche i valori minimi addendi.

Quindi, per lo zero assoluto ogni parte del corpo deve trovarsi in un determinato stato quantistico, detto stato fondamentale. Vale a dire che i pesi statistici di queste parti sono uguali a 1 e, di conseguenza, è uguale a 1 anche il loro prodotto, cioè il peso statistico dello stato macroscopico dell'intero corpo. L'entropia del corpo, come il logaritmo del suo peso statistico, è invece uguale a zero.

Possiamo quindi trarre la seguente conclusione importante: allo zero assoluto l'entropia di ogni corpo si annulla (il cosiddetto *teorema di Nernst*) [1].

Sottolineiamo che questo teorema è una conseguenza della statistica quantistica, in cui gli stati quantistici discreti hanno un ruolo essenziale. Questo teorema non può essere dimostrato in statistica classica pura perché l'entropia vi è in generale determinata a meno di una costante additiva (vedi § 7).

Il teorema di Nernst permette di giudicare il comportamento di alcune altre grandezze termodinamiche per $T \to 0$. È facile, per esempio, vedere che per $T = 0$ si annullano i calori specifici, sia C_p che C_v

$$C_p = C_v = 0 \quad \text{per} \quad T = 0. \tag{23,1}$$

Questo segue immediatamente dalla definizione di calore specifico scritta nella forma

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}.$$

Per $T \to 0$ si ha $\ln T \to -\infty$, e poiché S tende a un limite finito (a zero), è chiaro che la derivata scritta sopra tende a zero.

Inoltre, si annulla il coefficiente di dilatazione termica

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{per} \quad T = 0. \tag{23,2}$$

Infatti, questa derivata è pari alla derivata $-(\partial S/\partial P)_T$ (cfr. la (16,4)) che si annulla per $T = 0$, poiché $S = 0$ per $T = 0$ e a pressione arbitraria.

Analogamente si vede che

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \text{per} \quad T = 0. \tag{23,3}$$

Per $T \to 0$ l'entropia si annulla come l'n-esima potenza di T, cioè $S = aT^n$, dove a è una funzone della pressione o del volume. È evidente che in questo caso i calori specifici e le grandezze $(\partial V/\partial T)_P$ $(\partial P/\partial T)_V$ si annullano secondo la stessa legge (con la stessa n).

Si può infine vedere che la differenza $C_p - C_v$ si annulla piú rapidamente che non gli stessi calori specifici, cioè

$$\frac{C_p - C_v}{C_p} = 0 \quad \text{per} \quad T = 0. \tag{23,4}$$

---

[1]) A scanso di equivoci, sottolineiamo che la temperatura tende a zero restando inalterate le altre condizioni, per esempio a volume costante o a pressione costante. Se invece la temperatura del gas tende a zero al diminuire indefinitamente della sua densità, l'entropia può anche non annullarsi.

Infatti, per $T \to 0$ l'entropia tende a zero secondo la legge $S \sim T^n$. Dalla formula (16,9) si vede che in questo caso $C_p - C_v \sim T^{2n+1}$, cosicché $(C_p - C_v)/C_p \sim T^{n+1}$ (è da tener presente che la compressibilità $(\partial V/\partial P)_T$ è in generale una grandezza finita, diversa da zero per $T = 0$).

Se è noto il calore specifico del corpo per tutta la gamma di variazione della temperatura, l'entropia può essere calcolata integrando, e il teorema di Nernst permette di determinare il valore della costante di integrazione. Cosí, la dipendenza dell'entropia dalla temperatura per un dato valore della pressione sarà determinata dalla formula

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \tag{23,5}$$

La formula analoga per la funzione termica è

$$W = W_0 + \int_0^T C_p \, dT, \tag{23,6}$$

dove W_0 è il valore della funzione termica per $T = 0$. Per il potenziale termodinamico $\Phi = W - TS$ si ha

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p \, dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \tag{23,7}$$

§ 24. *Dipendenza delle grandezze termodinamiche dal numero di particelle*

Come l'energia e l'entropia, le grandezze termodinamiche F, Φ, W sono parimenti additive (cosa che deriva immediatamente dalla loro definizione, in quanto la pressione e la temperatura sono costanti per tutto il corpo in equilibrio). La proprietà di additività permette di trarre alcune conclusioni relative al carattere della dipendenza di tutte queste grandezze dal numero di particelle del corpo. Considereremo qui corpi composti di particelle identiche (molecole); tutti i risultati possono essere generalizzati immediatamente ai corpi composti di particelle diverse (miscele) (vedi § 85).

L'additività di una grandezza significa che, variando un determinato numero di volte la quantità di materia (e quindi anche il numero N di particelle), questa grandezza varia dello stesso numero di volte. In altre parole, si può dire che una grandezza termodinamica additiva deve essere una funzione omogenea del primo ordine rispetto alle variabili additive.

Esprimiamo l'energia in funzione dell'entropia e del volume, nonché del numero di particelle. Poiché S e V sono anche additive,

questa funzione deve avere la forma

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \tag{24,1}$$

che è la forma piú generale di una funzione omogenea del primo ordine di N, S e V. L'energia libera F è la funzione di N, T e V. Poiché la temperatura è costante lungo il corpo e il volume è additivo, per lo stesso motivo possiamo scrivere

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right). \tag{24,2}$$

Analogamente, otteniamo per la funzione termica W espressa in funzione di N, S e della pressione P

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right). \tag{24,3}$$

Infine, per il potenziale termodinamico come funzione di N, P, T abbiamo

$$\Phi = Nf(P, T). \tag{24,4}$$

Nell'esposizione precedente abbiamo trattato di fatto il numero di particelle come parametro avente per ogni corpo un valore assegnato costante. Considereremo ora in modo del tutto formale N come un'altra variabile indipendente. Allora si devono aggiungere alle espressioni per i differenziali dei potenziali termodinamici termini proporzionali a dN. Per esempio, occorre scrivere per il differenziale totale dell'energia

$$dE = TdS - PdV + \mu\, dN, \tag{24,5}$$

dove μ è la derivata parziale

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,\,V}. \tag{24,6}$$

La grandezza μ si chiama *potenziale chimico* del corpo. Analogamente abbiamo ora

$$dW = TdS + VdP + \mu\, dN, \tag{24,7}$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu\, dN, \tag{24,8}$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu\, dN \tag{24,9}$$

con lo stesso μ. Da queste formule segue che

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S,\,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,\,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{P,\,T}, \tag{24,10}$$

cioè il potenziale chimico si può ottenere derivando ciascuna delle grandezze E, W, F, Φ rispetto al numero di particelle, e in questo caso esso sarà espresso mediante le diverse variabili.

Derivando Φ scritta nella forma (24,4), troviamo che $\mu = \partial\Phi/\partial N = f\ (P,\ T)$, ossia

$$\Phi = N\mu. \tag{24,11}$$

Quindi, il potenziale chimico del corpo (composto di particelle identiche) è il potenziale termodinamico del corpo riferito a una molecola. Espresso in funzione di P e T, il potenziale chimico non dipende da N. Possiamo pertanto scrivere la seguente espressione per il differenziale del potenziale chimico:

$$d\mu = -sdT + vdP, \tag{24,12}$$

dove s e v sono l'entropia e il volume riferiti a una molecola.

Se si considera (come finora abbiamo fatto) una determinata quantità di materia, il numero di particelle in essa è una grandezza assegnata costante e il suo volume, una grandezza variabile. Separiamo all'interno del corpo un determinato volume e consideriamo la materia contenuta in questo volume; in questo caso, il numero di particelle N sarà la grandezza variabile e il volume V sarà costante. L'uguaglianza (24,8) diventerà allora

$$dF = -SdT + \mu\, dN.$$

T e N sono qui le variabili indipendenti; introduciamo un potenziale termodinamico per il quale la seconda variabile indipendente sia non N, ma μ. A questo scopo sostituiamo $\mu\, dN = d\,(\mu N) - N\, d\mu$ ed otteniamo

$$d\,(F - \mu N) = -SdT - Nd\mu.$$

Ma $\mu N = \Phi$, a $F - \Phi = -PV$. Quindi, il nuovo potenziale termodinamico (indichiamolo con Ω) è

$$\Omega = -PV, \tag{24,13}$$

dove

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu. \tag{24,14}$$

Il numero di particelle si ottiene derivando Ω rispetto al potenziale chimico a temperatura e volume costanti

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,\,V}. \tag{24,15}$$

Cosí come per l'uguaglianza delle piccole variazioni di E, W, F e Φ (essendo costanti le coppie corrispondenti di grandezze), si può facilmente dimostrare che la variazione $(\delta\Omega)_{T\mu V}$ a T, μ V costanti gode della stessa proprietà. In altre parole,

$$(\delta E)_{S,\,V,\,N} = (\delta F)_{T,\,V,\,N} = (\delta\Phi)_{T\ P,\,N} = (\delta W)_{S,\,P,\,N} = \\ = (\delta\Omega)_{T,\,V,\,\mu}. \tag{24,16}$$

Queste uguaglianze esplicitano e completano il teorema delle piccole correzioni (15,12).

Infine, analogamente a quanto fatto nei §§ 15 e 20 per l'energia libera e il potenziale termodinamico, si può mostrare che il lavoro in un processo reversibile a T, V, μ costanti è pari alla variazione del potenziale Ω. Per quanto riguarda l'equilibrio termico, il potenziale Ω è minimo rispetto a qualsiasi variazione dello stato a T, V, μ costanti.

PROBLEMA

Ottenere l'espressione del calore specifico C_v in funzione delle variabili T, μ, V.

Soluzione. Trasformiamo la derivata $C_v = T\,(\partial S/\partial T)_{V,N}$ in funzione delle variabili T, V, μ e scriviamo (ritenendo sempre V costante)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)} = \frac{\dfrac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}}{\dfrac{\partial(T,N)}{\partial(T,\mu)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T \left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\dfrac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T}.$$

Ma $\left(\dfrac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T = -\dfrac{\partial^2\Omega}{\partial T\partial\mu} = \left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$; quindi

$$C_v = T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu^2}{\left(\dfrac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T}\right\}.$$

§ 25. *Equilibrio di un corpo in un campo esterno*

Consideriamo un corpo che si trova in un campo esterno costante (nel tempo). Le diverse parti del corpo si trovano in diverse condizioni, e il corpo non è quindi omogeneo. Una delle condizioni perché il corpo sia in equilibrio è, come prima, la costanza della temperatura lungo il corpo; quanto alla pressione, essa sarà in questo caso diversa nei diversi punti del corpo.

Per ricavare la seconda condizione di equilibrio, separiamo nel corpo due volumi a contatto e chiediamo che la loro entropia $S = S_1 + S_2$ sia massima, essendo invariato lo stato delle altre parti del corpo. Una delle condizioni necessarie di massimo è che la derivata $\partial S/\partial N_1$ sia nulla. Poiché il numero totale di particelle $N_1 + N_2$ delle due parti in esame è assunto costante, si ha

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

Ma dall'uguaglianza $dE = T\,dS + \mu\,dN$ scritta nella forma

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T}\,dN$$

si deduce che la derivata $\partial S/\partial N$ (a E e V costanti) è uguale a $-\mu/T$. Quindi abbiamo $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$. Ma all'equilibrio $T_1 = T_2$, cosicché anche $\mu_1 = \mu_2$. Possiamo quindi concludere che in stato di equilibrio in un campo esterno, oltre alla costanza della temperatura, deve essere verificata anche la condizione

$$\mu = \text{costante}, \tag{25,1}$$

cioè che i potenziali chimici di tutte le parti del corpo devono essere uguali, essendo il potenziale chimico di ciascuna parte una funzione della sua temperatura e pressione, nonché dei parametri determinanti il campo esterno. Se il campo non è presente, dalla costanza di μ e T deriva automaticamente anche la costanza della pressione.

Nel campo di gravitazione l'energia potenziale u della molecola è una funzione solo delle coordinate x, y, z del suo centro di gravità (e non dipende dalla disposizione interna degli atomi della molecola). In questo caso la variazione delle grandezze termodinamiche del corpo significa che si aggiunge alla sua energia l'energia potenziale delle molecole nel campo. In particolare, il potenziale chimico (il potenziale termodinamico riferito a una molecola) assume la forma $\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$, dove $\mu_0(P, T)$ è il potenziale chimico in assenza di campo. Quindi, la condizione di equilibrio in un campo di gravitazione si può scrivere come segue:

$$\mu_0(P, T) + u(x, y, z) = \text{costante}. \tag{25,2}$$

In particolare, in un campo gravitazionale omogeneo si ha $u = mgz$ (m è la massa della molecola, g l'accelerazione della forza della gravità, z la coordinata verticale). Derivando l'uguaglianza (25,2) rispetto alla coordinata z, essendo costante la temperatura, otteniamo

$$v\,dP = -mg\,dz,$$

dove $v = (\partial\mu_0/\partial P)_T$ è il volume specifico. Per le piccole variazioni della pressione si può assumere v costante. Introducendo la densità $\rho = m/v$ e integrando, otteniamo

$$P = \text{costante} - \rho\,gz.$$

cioè la formula usuale della pressione idrostatica in un liquido incomprimibile.

§ 26. *Corpi in rotazione*

Come abbiamo visto al § 10, in stato di equilibrio termico sono possibili soltanto moti traslatori e rotatori uniformi. Il moto traslatorio uniforme non richiede uno studio particolare, poiché, secondo il principio di relatività di Galileo, non ha alcuna influenza sulle proprietà meccaniche e quindi su quelle termodinamiche del corpo,

e la variazione delle grandezze termodinamiche del corpo significa soltanto che all'energia si aggiunge la sua energia cinetica.

Consideriamo un corpo rotante uniformemente attorno a un asse fisso con velocità angolare Ω. Siano $E(p, q)$ l'energia del corpo in un sistema di coordinate fisso e $E'(p, q)$ l'energia nel sistema di coordinate rotante insieme al corpo. Come è noto dalla meccanica, queste grandezze sono legate dalla relazione

$$E'(p, q) = E(p, q) - \Omega \mathrm{M}(p, q), \tag{26,1}$$

dove $\mathrm{M}(p, q)$ è il momento angolare del corpo [1]).

Quindi, l'energia $E'(p, q)$ dipende dalla velocità angolare Ω come da un parametro, e si ha

$$\frac{\partial E'(p, q)}{\partial \Omega} = -\mathrm{M}(p, q).$$

Facendo la media su questa uguaglianza secondo la distribuzione statistica e applicando la (11,3), otteniamo

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \Omega}\right)_S = -\mathrm{M}, \tag{26,2}$$

dove $E' = \overline{E'(p, q)}$, $\mathrm{M} = \overline{\mathrm{M}(p, q)}$ sono i valori medi (termodinamici) dell'energia e del momento angolare.

In base a questa relazione possiamo scrivere il differenziale dell'energia di un corpo rotante, ad un volume assegnato, nella forma

$$dE' = T\,dS - \mathrm{M}\,d\Omega. \tag{26,3}$$

Per l'energia libera $F' = E' - TS$ (nel sistema di coordinate rotante) si avrà allora

$$dF' = -S\,dT - \mathrm{M}\,d\Omega. \tag{26,4}$$

Facendo la media sull'uguaglianza (26,1), otteniamo

$$E' = E - \mathrm{M}\Omega \tag{26,5}$$

Differenziando questa uguaglianza e sostituendovi la (26,3), otteniamo il differenziale dell'energia in un sistema di coordinate fisso

$$dE = T\,dS + \Omega\,d\mathrm{M}. \tag{26,6}$$

Per l'energia libera $F = E - TS$ avremo

$$dF = -S\,dT + \Omega\,d\mathrm{M}. \tag{26,7}$$

---

[1]) Vedi I, § 39. Anche se la deduzione della formula (39,13) è basata sulla meccanica classica, le stesse relazioni sono valide nel caso quantistico per gli operatori delle grandezze corrispondenti. Pertanto, tutte le relazioni termodinamiche che andremo ricavando non dipendono dal tipo della meccanica che descrive il moto delle particelle del corpo.

Quindi, la variabile indipendente in queste relazioni è il momento angolare e non la velocità angolare e, inoltre, si ha

$$\Omega = \left(\frac{\partial E}{\partial M}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T. \tag{26,8}$$

Come è noto dalla meccanica, una rotazione uniforme è equivalente, in un certo senso, alla comparsa di due campi di forze: campo delle forze centrifughe e campo delle forze di Coriolis. Le forze centrifughe sono proporzionali alle dimensioni del corpo (contengono la distanza dall'asse di rotazione); le forze di Coriolis non dipendono invece dalle dimensioni del corpo. Pertanto l'influenza di queste ultime sulle proprietà termodinamiche di un corpo macroscopico in rotazione è trascurabile rispetto all'influenza delle forze centrifughe e, quindi, le forze di Coriolis si possono completamente trascurare [1]). Ciò premesso, la condizione di equilibrio termico di un corpo rotante si ricava semplicemente sostituendo nella (25,2) al posto di $u(x, y, z)$ l'energia centrifuga delle particelle

$$\mu_0(P, T) - \frac{m\Omega^2 r^2}{2} = \text{costante}, \tag{26,9}$$

dove μ_0 è il potentziale chimico del corpo in quiete, m la massa della molecola, r la distanza dall'asse di rotazione.

Per lo stesso motivo si può scrivere l'energia totale di un corpo rotante come la somma della sua energia interna (che indichiamo qui con E_{int}) e dell'energia cinetica di rotazione

$$E = E_{\text{int}} + \frac{M^2}{2I}, \tag{26,10}$$

dove I è il momento d'inerzia del corpo rispetto all'asse di rotazione. È da tener presente che la rotazione cambia, in generale, la distribuzione delle masse nel corpo e, quindi, il momento d'inerzia e l'energia interna del corpo dipendono, di per se stessi, da Ω (o da M). Queste grandezze si possono considerare costanti, indipendenti da Ω, soltanto per una rotazione sufficientemente lenta.

Consideriamo un solido isolato rotante uniformemente e tale che in esso le masse siano ripartite secondo una distribuzione assegnata. Poiché l'entropia del solido è una funzione della sua energia interna, in questo caso si ha

$$S = S\left(E - \frac{M^2}{2I}\right).$$

Poiché il solido è isolato, la sua energia interna e il momento di rotazione si conservano, e l'entropia deve essere massima possibile

---

[1]) Si può mostrare che in statistica classica le forze di Coriolis non incidono in generale sulle proprietà statistiche del corpo; vedi § 34.

per M e E dati. Possiamo quindi concludere che la rotazione uniforme del solido avviene attorno all'asse rispetto al quale il momento d'inerzia ha un massimo possibile. Con questo si sottintende automaticamente che l'asse di rotazone è in ogni caso l'asse d'inerzia del solido. Questo fatto è però evidente a priori: se un corpo ruota attorno a un asse che non è asse d'inerzia, allora, come è noto dalla meccanica, l'asse di rotazione stesso comincia a spostarsi (precessione) nello spazio, vale a dire che la rotazione sarà non uniforme e quindi non di equilibrio.

§ 27. *Relazioni termodinamiche relativistiche*

La meccanica relativistica implica alcune modifiche nelle relazioni termodinamiche ordinarie. Considereremo qui le modifiche che presentano interesse maggiore.

Se il movimento microscopico delle particelle componenti il corpo diventa relativistico, le relazioni termodinamiche generali non cambiano, ma compare una disuguaglianza importante tra la pressione e l'energia del corpo

$$P < \frac{E}{3V}, \tag{27.1}$$

dove E è l'energia del corpo che include l'energia di riposo delle particelle componenti [1]).

Molto interesse presentano le modifiche imposte dalla teoria della relatività generale alle condizioni di equilibrio termico quando si tiene conto del campo gravitazionale creato dal corpo stesso. Consideriamo un corpo macroscopico immobile; il suo campo gravitazionale è ovviamente costante. In un campo gravitazionale costante bisogna distinguere l'energia conservata E_0 di una piccola parte del corpo dall'energia E misurata da un osservatore che si trova in un dato punto; queste due energie sono legate dalla relazione

$$E_0 = E\sqrt{g_{00}},$$

dove g_{00} è la componente temporale del tensore metrico (vedi II, § 88; la formula (88,9) con $v = 0$ e $mc^2 = E$). Ma dal significato stesso della dimostrazione della costanza della temperatura (§ 9) lungo il corpo in equilibrio è evidente che deve essere costante la grandezza che si ottiene derivando l'entropia rispetto all'energia conservata E_0. Quanto alla temperatura T, misurata dall'osservatore che si trova in un dato punto dello spazio, essa si ottiene derivando

[1]) Vedi II, § 35. Tuttavia ricordiamo che non esiste ancora una dimostrazione generale di questa disuguaglianza che sia adatta a tutti i tipi di interazione tra le particelle esistenti in natura (non elettromagnetici).

l'entropia rispetto all'energia E e, di conseguenza, sarà diversa nei diversi punti del corpo.

Per ricavare la relazione quantitativa, osserviamo che l'entropia, per la definizione stessa, dipende unicamente dallo stato interno del corpo e quindi non varia al comparire di un campo gravitazionale (in quanto questo campo non influisce sulle proprietà interne del corpo, condizione che di fatto è sempre verificata). Pertanto la derivata dell'energia conservata E_0 rispetto all'entropia sarà uguale a $T\sqrt{g_{00}}$ e, di conseguenza, una delle condizioni di equilibrio termico richiede che lungo il corpo sia costante la grandezza

$$T\sqrt{g_{00}} = \text{costante}. \tag{27,2}$$

Analogamente cambia di forma la seconda condizione di equilibrio, ossia la costanza del potenziale chimico. Il potenziale chimico è determinato, come la derivata dell'energia rispetto al numero di particelle. Poiché il numero di particelle non cambia, ovviamente, per la presenza del campo gravitazionale, otteniamo per il potenziale chimico misurato in ogni punto assegnato la stessa relazione che per la temperatura

$$\mu\sqrt{g_{00}} = \text{costante}. \tag{27,3}$$

Osserviamo che le relazioni (27,2-3) si possono scrivere nella forma

$$T = \text{costante}\cdot\frac{dx^0}{ds}, \qquad \mu = \text{costante}\cdot\frac{dx^0}{ds}, \tag{27,4}$$

che permette di considerare il corpo non soltanto nel sistema di riferimento in cui è immobile, ma anche in riferimenti in cui si muove (ruota in blocco). In questo caso, la derivata dx^0/ds si calcola sulla linea dell'Universo descritta dal dato punto del corpo.

In un campo gravitazionale debole (newtoniano), si ha $g_{00} = 1 + 2\,\varphi/c^2$, dove φ è il potenziale gravitazionale (vedi II, § 87). Sostituendo questa espressione nella (27,2) ed estraendo la radice, otteniamo con la stessa approssimazione

$$T = \text{costante}\cdot\left(1 - \frac{\varphi}{c^2}\right). \tag{27,5}$$

Tenendo presente che $\varphi < 0$, troviamo che nell'equilibrio la temperatura del corpo è maggiore nei punti in cui $|\varphi|$ è maggiore, cioè all'interno del corpo. Passando al limite nella meccanica non relativistica ($c \to \infty$), la (27,5) diventa, come c'era da aspettarsi, $T =$ = costante.

Analogamente si può trasformare la condizione (27,3), tenendo presente che il potenziale chimico relativistico, nel passaggio al limite nella meccanica classica, si trasforma immediatamente non

nell'espressione usuale (non relativistica) del potenziale chimico in assenza di campo, che indichiamo qui con μ_0, ma in $\mu_0 + mc^2$, dove mc^2 è l'energia di riposo di una singola particella del corpo. Pertanto abbiamo

$$\mu \sqrt{g_{00}} \approx (\mu_0 + mc^2)\left(1 + \frac{\varphi}{c^2}\right) \approx \mu_0 + mc^2 + m\varphi$$

cosicché la condizione (27 3) diventa

$$\mu_0 + m\varphi = \text{costante},$$

che coincide, come doveva essere, con la (25,2).

Diamo infine una relazione utile che è la conseguenza diretta delle condizioni (27,2) e (27,3). Dividendo l'una per l'altra, troviamo che μ/T = costante da cui ricaviamo $d\mu/\mu = dT/T$. D'altra parte, secondo la (24,12), a volume costante (uguale a 1) si ha

$$dP = S\,dT + N\,d\mu,$$

con S, N entropia e numero delle particelle per unità di volume del corpo. Introducendo la relazione $dT = (T/\mu)\,d\mu$ e ricordando che $\mu N + ST = \Phi + ST = \varepsilon + P$ (ε è l'energia per unità di volume) si ottiene la relazione cercata [1])

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dP}{\varepsilon + P}. \tag{27,6}$$

[1]) Nel caso non relativistico questa relazione si trasforma in un'identità banale: ponendo $\mu \approx mc^2$, $\varepsilon \approx \rho c^2 \gg P$ (ρ vuol dire densità), otteniamo $d\mu = v\,dP$ ($v = m/\rho$, cioé il volume riferito a una particella), come doveva essere per T = costante.

Capitolo III

DISTRIBUZIONE DI GIBBS

§ 28. *Distribuzione di Gibbs*

Passiamo ora al problema posto nel primo capitolo della ricerca della funzione di distribuzione per un corpo macroscopico considerato come piccola parte (sottosistema) di un grande sistema isolato. Il metodo piú conveniente e piú generale di risoluzione di questo problema consiste nell'applicare la distribuzione microcanonica a tutto il sistema.

Separiamo nel sistema isolato il corpo che ci interessa e consideriamo il sistema come composto di due parti: il corpo in esame e la regione restante, che chiameremo «ambiente» rispetto al corpo.

La distribuzione microcanonica (6,6) assume la forma

$$dw = \text{costante} \cdot \delta\,(E + E' - E^{(0)})\, d\Gamma\, d\Gamma', \tag{28,1}$$

dove E, $d\Gamma$ e E', $d\Gamma'$ si riferiscono, rispettivamente, al corpo e all'ambiente, e $E^{(0)}$ è l'energia assegnata del sistema isolato; a questo valore deve essere uguale la somma $E + E'$ delle energie del corpo e dell'ambiente.

Ci siamo proposti di trovare la probabilità w_n di uno stato di tutto il sistema tale per cui il corpo in esame si trovi in un determinato stato quantistico (con l'energia E_n), cioè in uno stato descritto in modo microscopico. In questo caso, trascuriamo lo stato microscopico dell'ambiente, supponiamo cioè che questo si trovi in uno stato descritto macroscopicamente. Sia $\Delta\Gamma'$ il peso statistico dello stato macroscopico dell'ambiente; indichiamo anche con $\Delta E'$ l'intervallo dei valori dell'energia dell'ambiente, corrispondente all'intervallo $\Delta\Gamma'$ degli stati quantistici, nel senso dato al § 7.

La probabilità richiesta w_n si ottiene sostituendo nella (28,1) $d\Gamma$ con l'unità, ponendo $E = E_n$ e integrando in $d\Gamma'$

$$w_n = \text{costante} \cdot \int \delta\,(E_n + E' - E^{(0)})\, d\Gamma'.$$

Sia Γ' (E') il numero totale di stati quantistici dell'ambiente, la cui energia è minore o uguale a E'. Poiché l'espressione integranda

dipende solo da E', si può passare all'integrazione in dE' scrivendo

$$d\Gamma = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'.$$

Alla derivata $\frac{d\Gamma'}{dE'}$ sostituiamo (cfr. § 7) ilrapporto

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'}$$

dove $S'(E')$ è l'entropia dell'ambiente in funzione della sua energia (è ovvio che anche $\Delta E'$ è una funzione di E'). Quindi,

$$w_n = \text{costante} \cdot \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) dE'.$$

Data la presenza della funzione δ, l'integrazione si riduce alla sostituzione di E' con $E^{(0)} - E_n$ e si ottiene

$$w_n = \text{costante} \cdot \left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'}\right)_{E' = E^{(0)} - E_n}. \tag{28,2}$$

È da tener presente che, essendo il corpo piccolo, la sua energia E_n è piccola rispetto a $E^{(0)}$. La grandezza $\Delta E'$ varia relativamente molto poco per una variazione trascurabile di E'; pertanto si può semplicemente porre in essa $E' = E^{(0)}$ dopo di che essa diventa una costante indipendente da E_n. Nel fattore esponenziale $e^{S'}$ occorre sviluppare $S'(E^{(0)} - E_n)$ in serie di potenze di E_n conservando anche il termine lineare

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

Ma la derivata dell'entropia S' rispetto all'energia è proprio $1/T$, dove T è la temperatura del sistema (le temperature del corpo e dell'ambiente sono le stesse, poiché il sistema è supposto in equilibrio).

Quindi, otteniamo infine per w_n la seguente espressione:

$$w_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \tag{28,3}$$

dove A è una costante di normalizzazione indipendente da E_n. Questa è una delle formule piú importanti della statistica; essa dà la distribuzione statistica di ogni corpo macroscopico che è una parte relativamente piccola di un grande sistema isolato. La distribuzione (28,3) si chiama *distribuzione di Gibbs* o *distribuzione canonica*; è stata scoperta da J. W. Gibbs nel 1901 per la statistica classica.

La costante di normalizzazione A è determinata dalla condizione $\Sigma w_n = 1$, da cui

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T}. \tag{28,4}$$

La media di una qualunque grandezza fisica f che caratterizza un dato corpo si può calcolare mediante la distribuzione di Gibbs secondo la formula

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}}. \tag{28,5}$$

In statistica classica, l'espressione che corrisponde esattamente alla (28,3) si ottiene per la funzione di distribuzione nello spazio delle fasi

$$\rho(p, q) = Ae^{-E(p, q)/T}, \tag{28,6}$$

dove $E(p, q)$ è l'energia del corpo in funzione delle sue coordinate degli impulsi [1]). La costante di normalizzazione A è determinata dalla condizione

$$\int \rho\, dp\, dq = A \int e^{-E(p, q)/T}\, dp\, dq = 1. \tag{28,7}$$

Nella pratica si ha spesso a che fare con casi in cui non tutto il moto microscopico delle particelle è quasi-classico, ma soltanto quello corrispondente: a una parte dei gradi di libertà, mentre rispetto agli altri gradi di libertà il moto è quantistico (per esempio, il moto traslatorio delle molecole, quando il movimento intramolecolare degli atomi ha un carattere quantistico, è quasi-classico). In questo caso i livelli di energia del corpo si possono scrivere sotto forma di funzioni delle coordinate e degli impulsi quasi-classici $E_n = E_n(p, q)$, dove n è l'insieme dei numeri quantici che determinano la «parte quantistica» del movimento, per cui p e q fungono da parametri. Allora la formula di distribuzione di Gibbs si scrive come segue:

$$dw_n(p, q) = Ae^{-E_n(p, q)/T}\, dp_{\text{cl}}\, dq_{\text{cl}}, \tag{28,8}$$

dove $dp_{\text{cl}}\, dq_{\text{cl}}$ è il prodotto dei differenziali delle coordinate e degli impulsi «quasi-classici».

Infine, occorre fare la seguente osservazione concernente le questioni alla cui soluzione si può applicare la distribuzione di

[1]) A scanso di equivoci, ricordiamo ancora una volta che w_n (o ρ) sono funzioni monotone dell'energia e non devono necessariamente assumere un massimo per $E = \bar{E}$. Un massimo acuto per $E = \bar{E}$ l'ha la funzione di distribuzione dell'energia che si ottiene moltiplicando w_n per $d\Gamma(E)/dE$.

Gibbs. Noi abbiamo parlato finora di quest'ultima come della distribuzione statistica per il sottosistema, quale essa è in realtà. Ma è molto importante che la stessa distribuzione si può applicare con successo anche per determinare le proprietà statistiche fondamentali dei corpi isolati. Infatti, le proprietà del corpo, come ad esempio i valori delle sue grandezze termodinamiche o le distribuzioni delle probabilità per le coordinate e le velocità delle sue singole parti, non dipendono evidentemente dal fatto che il corpo è considerato come isolato o come localizzato in un termostato immaginario (§ 7). Tuttavia, nell'ultimo caso il corpo diventa un «sottosistema» e la distribuzione di Gibbs è applicabile nel senso rigoroso. Quando si applica la distribuzione di Gibbs, la differenza fra un corpo isolato e quello non isolato si manifesta di fatto studiando il problema, poco importante, delle fluttuazioni dell'energia totale del corpo. La distribuzione di Gibbs dà per la fluttuazione media di questa grandezza un valore diverso da zero; per un corpo immerso in un ambiente esterno tutto ciò ha un significato reale, ma per un corpo isolato è completamente fittizio, poiché l'energia di un tale corpo è costante, per definizione, e non fluttua.

La possibilità di applicare (nel senso indicato) la distribuzione di Gibbs ai corpi isolati è evidente anche dal fatto che questa distribuzione differisce molto poco dalla distribuzione microcanonica (e al tempo stesso è piú comoda per i calcoli). Infatti, la distribuzione microcanonica è equivalente grosso modo all'affermazione che tutti gli stati microscopici del corpo corrispondenti a un valore assegnato della sua energia sono equiprobabili. Per quanto riguarda la distribuzione canonica, essa «si estende» in un intervallo di valori dell'energia, la cui larghezza (dell'ordine di grandezza della fluttuazione media dell'energia) è però trascurabile per un corpo macroscopico.

§ 29. *Distribuzione di Maxwell*

Nella formula che dà la distribuzione di Gibbs in statistica classica, l'energia $E(p, q)$ si può sempre rappresentare come la somma di due termini: energia cinetica ed energia potenziale. La prima è una funzione quadratica degli impulsi degli atomi [1]), e la seconda, una funzione delle loro coordinate; la forma dell'ultima funzione non dipende dalla legge di interazione tra le particelle all'interno del corpo (e dal campo esterno qualora esista). Indicando le energie cinetica e potenziale rispettivamente con $K(p)$ e $U(q)$, si avrà $E(p, q) = K(p) + U(q)$, e la probabilità $dw = \rho(p, q) \times dp\, dq$

[1]) Si sottintende che si opera in coordinate cartesiane.

assumerà la forma

$$dw = A \exp\left(-\frac{U(q)}{T} - \frac{K(p)}{T}\right) dp\, dq,$$

cioè risulta il prodotto di due fattori, di cui uno dipende solo dalle coordinate e l'altro solo dagli impulsi. Questo significa che le probabilità per gli impulsi e per le coordinate sono indipendenti le une dalle altre nel senso che determinati valori degli impulsi non incidono sulle probabilità dei valori delle coordinate e viceversa. Si può quindi scrivere la probabilità dei diversi valori degli impulsi nella forma

$$dw_p = ae^{-K(p)/T}\, dp, \tag{29,1}$$

e la distribuzione della probabilità delle coordinate

$$dw_q = be^{-U(q)/T}\, dq. \tag{29,2}$$

Poiché la somma delle probabilità di tutti i valori possibili degli impulsi (e delle coordinate) deve essere uguale all'unità, ciascuna delle probabilità dw_p e dw_q deve essere normalizzata, cioè i loro integrali su tutti i valori degli impulsi o delle coordinate possibili per un dato corpo devono essere uguali all'unità. Da queste condizioni si possono determinare le costanti a e b nelle (29,1) e (29,2).

Passiamo ora allo studio della distribuzione delle probabilità degli impulsi, sottolineando ancora una volta il fatto molto importante che in statistica classica una tale distribuzione non dipende assolutamente dal tipo di interazione fra le particelle all'interno del sistema o dal tipo di campo esterno, il che permette di esprimere la distribuzione in forma adatta ad ogni corpo [1]).

L'energia cinetica di tutto il corpo è pari alla somma delle energie cinetiche di ciascuno degli atomi del corpo, e la probabilità risulta il prodotto di fattori, ciascuno dei quali dipende dagli impulsi di un solo atomo. Questo significa ancora che le probabilità degli impulsi dei diversi atomi non dipendono le une dalle altre, cioè l'impulso di uno degli atomi non influisce sulle probabilità degli impulsi degli altri atomi. Pertanto si può scrivere la distribuzione delle probabilità per gli impulsi di ciascun atomo preso separatamente.

Per un atomo di massa m l'energia cinetica è uguale a $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$, dove p_x, p_y, p_z sono le componenti cartesiane del suo impulso, e la distribuzione delle probabilità ha la forma

$$dw_p = ae^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\, dp_x\, dp_y\, dp_z.$$

---

[1]) In statistica quantistica questa affermazione non è in generale valida.

La costante a è determinata dalla condizione di normalizzazione. L'integrazione in dp_x, dp_y, dp_z si esegue separatamente mediante la nota formula

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Come risultato abbiamo $a = (2\pi mT)^{-3/2}$ ed infine otteniamo la distribuzione delle probabilità per gli impulsi nella forma

$$dw_{\mathbf{p}} = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}\right) dp_x\, dp_y\, dp_z. \qquad (29,3)$$

Passando dagli impulsi alle velocità ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$), si può scrivere una distribuzione analoga per le velocità

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m\,(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2T}\right] dv_x\, dv_y\, dv_z. \qquad (29,4)$$

Questa è la cosiddetta *distribuzione di Maxwell* (1860). Osserviamo che essa rappresenta ancora il prodotto di tre fattori indipendenti

$$dw_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\, e^{-mv_x^2/2T}\, dv_x, \ \ldots, \qquad (29,5)$$

ciascuno dei quali determina la distribuzione delle probabilità per una sola componente della velocità.

Se il corpo è composto di molecole (per esempio, un gas poliatomico), per ciascuno degli atomi vi è, oltre alla distribuzione di Maxwell, una distribuzione analoga per il movimento traslatorio delle molecole come sistemi interi. Infatti, l'energia cinetica della molecola si presenta sotto forma di somma, uno degli addendi corrisponde all'enrgia del movimento traslatorio, e la distribuzione richiesta avrà la forma (29,4), dove con m bisogna intendere la massa totale della molecola, e con v_x, v_y, v_z le componenti della velocità del suo centro di massa. Sottolineiamo che la distribuzione di Maxwell per il movimento traslatorio delle molecole sussiste, qualunque sia il carattere del movimento intramolecolare degli atomi (e della rotazione della molecola), anche nel caso in cui questo ultimo deve essere descritto in modo quantistico [1]).

L'espressione (29,4) è espressa in coordinate cartesiane nello «spazio delle velocità». Passando dalle coordinate cartesiane a quelle sferiche, si ottiene

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T}\, v^2 \operatorname{sen}\theta \cdot d\theta\, d\varphi\, dv, \qquad (29,6)$$

---

[1]) La distribuzione di Maxwell è valida, evidentemente, per il cosiddetto moto browniano delle particelle in sospensione liquida.

dove v è il modulo della velocità, θ e φ sono gli angoli polare e azimutale che determinano la direzione della velocità. Integrando rispetto agli angoli, otteniamo la distribuzione della probabilità per il valore assoluto della velocità

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \tag{29,7}$$

Talvolta è piú conveniente usare le coordinate cilindriche nello spazio delle velocità. In questo caso si ha

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_z^2+v_r^2)}{2T}\right] v_r\, dv_r\, dv_z\, d\varphi, \tag{29,8}$$

dove v_z è la componente della velocità lungo l'asse z, v_r la componente della velocità perpendicolare all'asse z, φ l'angolo che determina la direzione di quest'ultima.

Calcoliamo la media dell'energia cinetica dell'atomo. Per definizione dei valori medi e utilizzando la (29,5), troviamo per ogni componente cartesiana della velocità [1])

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2T} dv_x = \frac{T}{m}. \tag{29,9}$$

---

[1]) A titolo di informazione diamo il valore di integrali della forma

$$I_n = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx$$

che si incontrano spesso nelle applicazioni della distribuzione di Maxwell. Ponendo $\alpha x^2 = y$, si ottiene

$$I_n = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right),$$

dove $\Gamma(x)$ è la funzione gamma. In particolare, se $n = 2r$, $r > 0$, si ha

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}},$$

dove $(2r-1)!! = 1\cdot 3\cdot 5 \ldots (2r-1)$. Se $r = 0$, si ha

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Se invece $n = 2r+1$, allora

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}.$$

Lo stesso integrale nell'intervallo da $-\infty$ a $+\infty$ è uguale nell'ultimo caso a zero e nei due primi casi al doppio dell'integrale esteso all'intervallo da 0 a ∞.

Pertanto la media dell'energia cinetica dell'atomo è $3T/2$. Si può quindi dire che l'energia cinetica media di tutte le particelle del corpo in statistica classica è sempre uguale a $3NT/2$, dove N è il numero totale degli atomi.

PROBLEMI

1. Determinare la media dell'n-esima potenza del modulo della velocità.

Soluzione. Usando la (29,7), troviamo

$$\langle v^n\rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-mv^2/2T}\,v^{n+2}\,dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

In particolare, se n è pari ($n = 2r$), si ha

$$\langle v^{2r}\rangle = \left(\frac{T}{m}\right)^r (2r+1)\,!!$$

Se invece $n = 2r + 1$, allora

$$\langle v^{2r+1}\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}}(r+1)!$$

2. Trovare il quadrato medio della fluttuazione della velocità.

Soluzione. Utilizzando il risultato del problema 1 per $n = 1$ e $n = 2$, troviamo

$$\langle(\Delta v)^2\rangle = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{T}{m}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right).$$

3. Determinare l'energia media, il quadrato medio dell'energia e il quadrato medio della fluttuazione dell'energia cinetica di un atomo.

Soluzione. Utilizzando i risultati del problema 1, troviamo

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{3T}{2}, \qquad \overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4}T^2, \qquad \langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{3}{2}T^2.$$

4. Trovare la distribuzione delle probabilità per l'energia cinetica di un atomo.

Soluzione.

$$dw_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}}\,e^{-\frac{\varepsilon}{T}}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon.$$

5. Trovare la distribuzione delle probabilità per le velocità angolari di rotazione delle molecole.

Soluzione. Cosí come per il moto traslatorio, si può scrivere (in statistica classica) la distribuzione delle probabilità della rotazione per ciascuna molecola separatamente. L'energia cinetica di rotazione della molecola, considerata come un solido (il che è possibile poiché le oscillazioni intramolecolari degli atomi sono piccole), è

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2}\,(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2) = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right),$$

dove I_1, I_2, I_3 sono i momenti d'inerzia principali, Ω_1, Ω_2, Ω_3 le proiezioni della velocità angolare sugli assi d'inerzia principali, e $M_1 = I_1\Omega_1$, $M_2 = I_2\Omega_2$, $M_3 = I_3\Omega_3$ le componenti del momento angolare di rotazione che fungono da impulsi generalizzati per le velocità Ω_1, Ω_2, Ω_3. La distribuzione normalizzata delle probabilità per le componenti del momento angolare è

$$dw_M = (2\pi T)^{-\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2T}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)} dM_1\, dM_2\, dM_3,$$

e per la velocità angolare

$$dw_\Omega = (2\pi T)^{-\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2T}(I_1\Omega_1^2+I_2\Omega_2^2+I_3\Omega_3^2)} d\Omega_1\, d\Omega_2\, d\Omega_3.$$

6. Trovare i quadrati medi del valore assoluto della velocità angolare e del momento di rotazione della molecola.

Soluzione. Con le distribuzioni ottenute abbiamo

$$\langle\Omega^2\rangle = T\left(\frac{1}{I_1}+\frac{1}{I_2}+\frac{1}{I_3}\right), \qquad \langle M^2\rangle = T(I_1+I_2+I_3).$$

§ 30. *Distribuzione delle probabilità per un oscillatore*

Consideriamo un corpo i cui atomi compiono delle piccole oscillazioni attorno a determinate posizioni di equilibrio. Si può trattare delle oscillazioni degli atomi di un cristallo o delle oscillazioni degli atomi nelle molecole di un gas (nell'ultimo caso il movimento della molecola, come insieme, non influisce sulle oscillazioni degli atomi e non incide sui risultati).

Come è noto dalla meccanica, l'hamiltoniana (energia) di un sistema composto di un numero arbitrario di particelle che compiono piccole oscillazioni si può scrivere nella forma della somma

$$E(p, q) = \frac{1}{2}\sum_\alpha (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2),$$

dove q_α sono le cosiddette coordinate normali delle oscillazioni (nei punti di equilibrio $q_\alpha = 0$), $p_\alpha = \dot{q}_\alpha$ gli impulsi generalizzati corrispondenti, ω_α le frequenze delle oscillazioni. In altre parole, $E(p, q)$ si separa in somma di termini indipendenti, ciascuno dei quali corrisponde a una sola oscillazione normale (o, come si dice, a un oscillatore). In meccanica quantistica si ha la stessa cosa per l'operatore di Hamilton, cosicché ogni oscillatore viene quantizzato indipendentemente e i livelli di energia del sistema sono rappresentati dalle somme

$$\sum_\alpha \hbar\omega_\alpha\left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right)$$

(n_α sono interi).

Quindi, la distribuzione di Gibbs per il sistema intero si separa in prodotti di fattori indipendenti, ciascuno dei quali determina la distribuzione statistica per un singolo oscillatore. Questa constatazione ci permette, d'ora in poi, di considerare un solo oscillatore.

Determiniamo la distribuzione delle probabilità per la coordinata q dell'oscillatore [1]) (l'indice α che enumera l'oscillatore sarà omesso dappertutto nel seguito). In statistica classica questo problema è risolto molto semplicemente: poiché l'energia potenziale dell'oscillatore è $^1/_2\ \omega^2 q^2$, la distribuzione delle probabilità è data dalla formula

$$dw_q = Ae^{-\omega^2 q^2/2T}\, dq,$$

oppure, determinando A dalla condizione di normalizzazione,

$$dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}}\, e^{-\omega^2 q^2/2T}\, dq \tag{30,1}$$

(si può integrare da $-\infty$ a $+\infty$ in dq poiché l'integrale è convergente rapidamente).

Cerchiamo di risolvere il problema posto per il caso quantistico. Siano $\psi_n(q)$ le funzioni d'onda degli stati stazionari dell'oscillatore, corrispondenti ai livelli di energia

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(u + \frac{1}{2}\right).$$

Se l'oscillatore si trova nell'n-esimo stato, la distribuzione quantistica delle probabilità per la sua coordinata è determinata dal quadrato ψ_n^2 (nel caso considerato le funzioni ψ_n sono reali, e pertanto scriviamo semplicemente ψ_n^2 anziché il quadrato del modulo $|\psi_n|^2$). La distribuzione statistica richiesta delle probabilità si ottiene moltiplicando ψ_n^2 per la probabilità w_n, determinado l'oscillatore nell'n-esimo stato, e sommando poi su tutti gli stati possibili.

Secondo la distribuzione di Gibbs, w_n ha la forma

$$w_n = ae^{-\varepsilon_n/T}$$

con a costante. Quindi, si ottiene la formula

$$dw_q = a\, dq \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\psi_n^2 \tag{30,2}$$

che è ovviamente, in pieno accordo con la formula generale (5,8).

---

[1]) La coordinata normale q ha la dimensione cm·g½.

Per calcolare la somma che vi figura, si può applicare il seguente procedimento. Introduciamo la notazione $dw_q = \rho_q dq$ e calcoliamo la derivata

$$\frac{d\rho_q}{dq} = 2a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T} \psi_n \frac{d\psi_n}{dq}.$$

Introducendo l'operatore dell'impulso $p = -i\hbar d/dq$ e tenendo presente che gli elementi matriciali dell'impulso dell'oscillatore sono diversi da zero solo per le transizioni con $n \to n \pm 1$ (vedi III, § 23), scriviamo

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar} \hat{p}\psi_n = \frac{i}{\hbar} (p_{n-1,\,n}\psi_{n-1} + p_{n+1,\,n}\psi_{n+1}) =$$

$$= \frac{\omega}{\hbar} (q_{n-1,\,n}\psi_{n-1} - q_{n+1,\,n}\psi_{n+1})$$

(abbiamo utilizzato, le relazioni

$$p_{n\ 1,\,n} = -i\omega q_{n-1,\,n}, \quad p_{n+1,\,n} = i\omega q_{n+1,\,n}$$

tra gli elementi di matrice dell'impulso e delle coordinate). Quindi, abbiamo

$$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,\,n}\psi_n\psi_{n-1}e^{-\varepsilon_n/T} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,\,n}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T} \right\}$$

Cambiamo nella prima somma l'indice di sommatoria ($n \to n + 1$) e, tenendo conto delle relazioni

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + \hbar\omega, \quad q_{n+1,\,n} = q_{n,\,n+1}, \quad q_{-1,\,0} = 0,$$

otteniamo

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,\,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}.$$

Analogamente troviamo l'uguaglianza

$$q\rho_q = a(1 + e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,\,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}.$$

Confrontando le due uguaglianze, otteniamo

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\left(\frac{2\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T}\right) q\rho_q,$$

da cui

$$\rho_q = \text{costante} \cdot \exp\left(-q^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{tn} \frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Determinando la costante dalla condizione di normalizzazione, otteniamo finalmente la seguente formula (*F. Bloch*, 1932):

$$dw_q = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2} \exp\left(-q^2\,\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\frac{\hbar\omega}{2T}\right) dq. \qquad (30,3)$$

Quindi, anche nel caso quantistico le probabilità dei diversi valori della coordinata dell'oscillatore sono distribuite secondo una legge avente la forma $\exp(-\alpha q^2)$, ma con un coefficiente α diverso da quello della statistica classica. Nel caso limite $\hbar\omega \ll T$, quando la quantizzazione non ha alcun'importanza, la (30,3) com'era da aspettare, diventa la (30.1).

Nel caso limite inverso $\hbar\omega \gg T$ la formula (30,3) diventa

$$dw_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}}\, e^{-q^2\omega/\hbar}\, dq,$$

cioè una distribuzione propriamente quantistica delle probabilità della coordinata nello stato normale dell'oscillatore [1]). Questo è in accordo con il fatto che per $T \ll \hbar\omega$ l'oscillatore è praticamente non eccitato.

Per analogia con la (30,3), la distribuzione delle probabilità per l'impulso dell'oscillatore si può scrivere senza rifare i calcoli. Infatti, il problema della quantizzazione dell'oscillatore è completamente simmetrico rispetto alla coordinata e all'impulso e le funzioni d'onda dell'oscillatore nella rappresentazione p coincidono con le sue funzioni d'onda ordinarie delle coordinate (sostituendo q con p/ω) (vedi III, § 23, problema 1). Pertanto la distribuzione cercata è

$$dw_p = \left(\frac{1}{\pi\hbar\omega}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{p^2}{\hbar\omega}\,\mathrm{th}\frac{\hbar\omega}{2T}\right) dp. \qquad (30,4)$$

Nel caso limite classico ($\hbar\omega \ll T$) essa si trasforma nella distribuzione di Maxwell ordinaria

$$dw_p = (2\pi T)^{-1/2}\, e^{-p^2/2T}\, dp. \qquad (30,5)$$

PROBLEMA

Determinare la matrice densità di coordinata di un oscillatore armonico.

Soluzione. La matrice densità di coordinata di un oscillatore, corrispondente all'equilibrio statistico è data dalla formula

$$\rho(q, q') = a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T} \psi_n(q')\, \psi_n(q)$$

---

[1]) Questo è il quadrato del modulo della funzione d'onda dello stato normale dell'oscillatore.

(cfr. la nota alla pag. 32). Poniamo $q = r + s$, $q' = r - s$ e calcoliamo la derivata $(\partial\rho/\partial s)_r$. Come in un calcolo analogo nel testo, otteniamo

$$\frac{\partial\rho}{\partial s}=\frac{\partial\rho}{\partial q}-\frac{\partial\rho}{\partial q'}=-\frac{a\omega}{\hbar}(1+e^{-\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}[\psi_{n+1}(q)\psi_n(q')-\psi_n(q)\psi_{n+1}(q')].$$

Calcolando allo stesso modo la grandezza $s\rho = (q - q')\,\rho/2$ e confrontando con la derivata ottenuta, abbiamo

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial s}\right)_r=-s\rho\,\frac{2\omega}{\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T},$$

da cui

$$\rho(q,q')=A(r)\exp\left(-s^2\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

La funzione $A(r)$ è determinata dalla condizione che per $s = 0$, cioè $q = q' = r$, gli « elementi diagonali » della matrice densità $\rho(q, q)$ coincidano con la (30,3). Si ha finalmente

$$\rho(q,q')=\left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{\omega(q+q')^2}{4\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}-\frac{\omega(q-q')^2}{4\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right\}.$$

§ 31. *Energia libera nella distribuzione di Gibbs*

Secondo la formula (7,9) l'entropia di un corpo può essere calcolata come il valore medio del logaritmo della sua funzione di distribuzione:

$$S = -\langle \ln w_n \rangle.$$

Sostituendovi la distribuzione di Gibbs (28,3), otteniamo

$$S=-\ln A+\frac{\overline{E}}{T},$$

da cui $\ln A = (\overline{E} - TS)/T$. Ma l'energia media $\overline{E}$ è appunto quello che si intende con energia in termodinamica e, quindi, $\overline{E} - TS = F$ e $\ln A = F/T$, vale a dire che la costante normalizzante di distribuzione è connessa all'energia libera del corpo.

Quindi, la distribuzione di Gibbs si può scrivere nella forma

$$w_n=\exp\left(\frac{F-E_n}{T}\right) \tag{31,1}$$

nella quale essa si applica piú correntemente. Allo stesso modo otteniamo nel caso classico mediante la (7.12) l'espressione

$$\rho=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left[\frac{F-E(p,q)}{T}\right]. \tag{31,2}$$

La condizione di normalizzazione per la distribuzione (31,1) si scrive

$$\sum_n w_n = e^{F/T}\sum_n e^{-E_n/T}=1$$

o, prendendo il logaritmo,

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T}. \tag{31,3}$$

Questa formula costituisce la base per le applicazioni termodinamiche della distribuzione di Gibbs. Essa permette di calcolare le funzioni termodinamiche di ogni corpo se è noto il suo spettro energetico.

La somma che figura nella (31,3) sotto il segno di logaritmo si chiama di solito *somma statistica*. Essa rappresenta la traccia dell'operatore exp $(-\hat{H}/T)$, dove $\hat{H}$ è l'operatore di Hamilton del corpo in questione [1])

$$Z \equiv \sum_n e^{-E_n/T} = \mathrm{Tr}\,(e^{-\hat{H}/T}). \tag{31,4}$$

Questa forma di scrittura presenta un vantaggio, in quanto permette di utilizzare un qualsiasi sistema completo di funzioni d'onda per calcolare la traccia.

Una formula analoga in statistica classica si ricava dalla condizione di normalizzazione per la distribuzione (31,2). Tuttavia, è necessario preventivamente tener conto del seguente fatto, che era inessenziale fino a che ci interessavamo della funzione di distribuzione in quanto tale, senza legare il coefficiente di normalizzazione a una determinata caratteristica quantitativa del corpo: alla sua energia libera. Se, per esempio, scambiamo di posto due atomi uguali, dopo un tale scambio lo stato microscopico del corpo sarà rappresentato da un altro punto di fase che si ottiene dal punto originario, sostituendo le coordinate e gli impulsi di un atomo con le coordinate e gli impulsi dell'altro. D'altra parte, data l'identità degli atomi scambiati di posto, i due stati del corpo sono fisicamente identici. Quindi, a uno stesso stato fisico microscopico del corpo nello spazio delle fasi corrisponde tutto un insieme di punti. Ma, integrando la distribuzione (31,2), si deve, evidentemente, tener conto di ogni stato una sola volta [2]). In altre parole, si deve integrare solo sulle

---

[1]) In accordo con le regole generali, con exp $(-\hat{H}/T)$ si intende l'operatore le cui autofunzioni coincidono con quelle dell operatore $\hat{H}$, e gli autovalori sono exp $(-E_n/T)$.

[2]) Questo fatto diventa particolarmente evidente se si considera l'integrale statistico classico come il limite della somma statistica quantistica. In questa ultima la sommatoria è estesa a tutti gli stati quantistici diversi e non sorge in generale nessun problema (ricordiamo che, in virtú del principio quantistico di simmetria delle funzioni d'onda, lo stato quantistico non cambia in generale con lo scambio di particelle identiche).

Dal punto di vista puramente classico, è indispensabile comprendere cosí l'integrazione statistica, poiché, in caso contrario, la moltiplicatività del peso statistico sarebbe violata e con essa anche l'additività dell'entropia e delle altre grandezze termodinamiche.

regioni dello spazio delle fasi che corrispondono a degli stati fisicamente diversi del corpo; indicheremo questo fatto con un apice al segno di integrale.

Quindi, otteniamo la formula

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,\, q)/T}\, d\Gamma; \tag{31,5}$$

qui e in tutti i casi analoghi indicheremo con $d\Gamma$ l'elemento di volume dello spazio delle fasi diviso per $(2\pi\hbar)^s$

$$d\Gamma = \frac{dp\, dq}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{31,6}$$

Cosí, la somma statistica della formula quantistica (31,3) viene sostituita con l'*integrale statistico*. Come è stato già detto al § 29, l'energia classica $E(p, q)$ può sempre essere rappresentata sotto forma di somma dell'energia cinetica $K(p)$ e dell'energia potenziale $U(q)$. L'energia cinetica è una funzione quadratica degli impulsi e l'integrazione può essere eseguita in forma generale. Pertanto il problema del calcolo dell'integrale statistico si riduce in realtà al problema dell'integrazione della funzione $\exp[-U(q)/T]$ rispetto alle coordinate.

Quando si calcola l'integrale statistico, è di solito piú conveniente allargare il dominio di integrazione introducendo un fattore di correzione corrispondente. Supponiamo, ad esempio, che si tratti di un gas composto di N atomi identici. In questo caso si può integrare rispetto alle coordinate di ciascun atomo indipendentemente, estendendo l'integrazione a tutto il volume occupato del gas; ma occorrerà dividere il risultato per il numero di permutazioni possibili di N atomi, cioè per $N!$. In altre parole, l'integrale $\int'$ si può sostituire con quello diviso per $N!$ e esteso a tutto lo spazio delle fasi

$$\int' \ldots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \ldots d\Gamma. \tag{31,7}$$

È comodo allargare allo stesso modo il dominio di integrazione per un gas composto di N molecole identiche: integriamo su tutto il volume rispetto alle coordinate delle molecole tutte intere (rispetto alle coordinate dei loro centri di massa) e all'interno di ciascuna molecola su ciascun «volume» rispetto alle coordinate molecolari interne degli atomi (cioè su un piccolo dominio in cui possono trovarsi, con una probabilità ancora apprezzabile, gli atomi che compongono la molecola); dopo di che l'integrale deve essere diviso ancora per $N!$

PROBLEMI

1. L'energia potenziale di interazione tra le particelle di un corpo è una funzione omogenea di ordine n delle coordinate delle particelle stesse. Partendo da considerazioni di similitudine, determinare la forma che deve avere l'energia libera di un tale corpo in statistica classica.

Soluzione. Nell'integrale statistico

$$Z=\int' e^{-\frac{K(p)+U(q)}{kT}}\,d\Gamma$$

sostituiamo tutte le q con λq e tutti i p con $\lambda^{n/2}p$ (dove λ è una costante arbitraria). Sostituendo contemporaneamente T con $\lambda^n T$, l'espressione integranda resta invariata. Tuttavia, cambieranno i limiti di integrazione rispetto alle coordinate: le dimensioni lineari del dominio d'integrazione cambieranno di $1/\lambda$ volte, il che corrisponde a un cambiamento del volume di λ^{-3} volte; per lasciare invariati i limiti di integrazione, è necessario quindi sostituire contemporaneamente V con $\lambda^3 V$. Dopo tutte queste sostituzioni l'integrale si moltiplicherà ancora per $\lambda^{3N(1+n/2)}$ in seguito alla trasformazione delle variabili in $d\Gamma$ ($s = 3N$ coordinate e altrettanti impulsi; N è il numero di particelle del corpo). Possiamo quindi concludere che il cambiamento di variabili

$$V \longrightarrow \lambda^3 V, \quad T \longrightarrow \lambda^n T$$

implica per l'integrale statistico

$$Z \longrightarrow \lambda^{3N\left(1+\frac{n}{2}\right)} Z.$$

La forma piú generale della funzione $Z(V, T)$ dotata di questa proprietà è

$$Z=T^{3N\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)} f\left(VT^{-\frac{3}{n}}\right),$$

dove f è una funzione arbitraria di una variabile.

Di qui ricaviamo per l'energia libera l'espressione

$$F=-3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right) NT\ln T+NT\varphi\left(\frac{VT^{-3/n}}{N}\right) \tag{1}$$

nella quale figura una sola funzione incognita di una variabile (il numero N è introdotto nel secondo termine della (1) in modo tale che F abbia la proprietà di additività richiesta).

2. Dedurre il teorema del viriale per un corpo macroscopico la cui energia potenziale di interazione tra le particelle è una funzione omogenea di ordine n delle coordinate delle particelle stesse.

Soluzione. Applicando il metodo di deduzione del teorema del viriale in meccanica (vedi I, § 10), calcoliamo la derivata rispetto al tempo della somma $\sum \mathbf{r}\mathbf{p}$, dove $\mathbf{r}$ e $\mathbf{p}$ sono i raggi vettori e gli impulsi delle particelle del corpo. Tenendo presente che $\dot{\mathbf{r}} = \partial K(p)/\partial \mathbf{p}$ e che $K(p)$ è una funzione omogenea del secondo ordine degli impulsi, otteniamo

$$\frac{d}{dt}\sum \mathbf{r}\mathbf{p}=\sum \mathbf{p}\,\frac{\partial K(p)}{\partial \mathbf{p}}+\sum \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}}=2K(p)+\sum \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}}.$$

Le particelle del corpo si muovono in una regione finita dello spazio con velocità che non diventano infinite. Pertanto la grandezza $\sum \mathbf{r}\mathbf{p}$ è limitata e il valore

medio della sua derivata rispetto al tempo si annulla, cosicché

$$2K+\left\langle \sum \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}} \right\rangle = 0$$

(dove $K = \langle K(p) \rangle$). Le derivate $\dot{\mathbf{p}}$ sono determinate dalle forze agenti sulle particelle del corpo. Sommando su tutte le particelle, occorre tener conto, oltre alle forze di interazione tra le particelle, anche delle forze agenti sul corpo (sulla sua superficie) da parte dei corpi circostanti

$$\left\langle \sum \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}} \right\rangle = -\left\langle \sum \mathbf{r}\frac{\partial U(q)}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle - P \oint \mathbf{r}\, d\mathbf{f} = -nU - 3PV$$

(l'integrale di superficie si trasforma in integrale di volume, e inoltre, div $\mathbf{r} = 3$). Quindi, otteniamo $2K - nU - 3PV = 0$ oppure, introducendo l'energia totale $E = U + K$,

$$(n+2)\,K = nE + 3PV. \tag{2}$$

Questo è il teorema richiesto. Esso sussiste non soltanto nella teoria classica, ma anche in quella quantistica. Nel caso classico l'energia cinetica media $K = 3NT/2$ e la relazione (2) danno

$$E + \frac{3}{n}PV = 3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)NT. \tag{3}$$

Si potrebbe ricavare questa formula anche dall'espressione (1) per l'energia libera ottenuta nel problema 1.

Nel caso di interazione tra le particelle secondo la legge di Coulomb ($n = -1$) otteniamo dalla (2)

$$K = -E + 3PV.$$

Questa relazione è il caso limite della relazione relativistica

$$E - 3PV = \sum mc^2 \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$$

in cui l'energia E include anche l'energia di quiete delle particelle del corpo (vedi II, § 35).

§ 32. *Teoria termodinamica delle perturbazioni*

Nel calcolo delle grandezze termodinamiche si incontrano dei casi in cui nell'energia $E(p, q)$ del corpo si possono individuare dei termini relativamente piccoli che si possono trascurare in prima approssimazione. Per esempio, l'energia potenziale delle particelle del corpo in un campo esterno può avere il ruolo di tali piccoli termini (vedi piú avanti per le condizioni che permettono di considerare piccoli alcuni termini).

In questi casi si può sviluppare, per il calcolo delle grandezze termodinamiche, una specie di teoria delle perturbazioni (*R. Peierls*, 1932). Mostriamo prima di tutto come bisogna procedere a tale scopo nel caso in cui la distribuzione classica di Gibbs si può applicare.

Scriviamo l'energia $E(p, q)$ nella forma

$$E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q), \tag{32,1}$$

dove V rappresenta i piccoli termini. Per calcolare l'energia libera del corpo scriviamo

$$e^{-\frac{F}{T}} = \int' e^{-\frac{E_0(p,q)+V(p,q)}{T}} d\Gamma \approx \int' e^{-\frac{E_0}{T}} \left(1 - \frac{V}{T} + \frac{V^2}{2T^2}\right) d\Gamma, \qquad (32,2)$$

nello sviluppo in serie di potenze di V ci limitiamo qui e piú avanti ai termini del secondo ordine visto che è nostra intenzione calcolare le correzioni soltanto in prima e in seconda approssimazione. Prendendo il logaritmo e sviluppando ancora in serie, abbiamo con la stessa approssimazione

$$F = F_0 + \int' \left(V - \frac{V^2}{2T}\right) e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}} d\Gamma + \frac{1}{2T}\left[\int' V e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}} d\Gamma\right]^2,$$

dove F_0 è l'energia libera «imperturbata» calcolata per $V = 0$.

Gli integrali ottenuti rappresentano i valori medi delle grandezze corrispondenti calcolati mediante la distribuzione «non perturbata» di Gibbs. Soprassegnando la lettera corrispondente a tale media e osservando che $\overline{V^2} - \overline{V}^2 = \langle (V - \overline{V})^2 \rangle$, scriviamo finalmente

$$F = F_0 + \overline{V} - \frac{1}{2T} \langle (V - \overline{V})^2 \rangle. \qquad (32,3)$$

Quindi, la correzione in prima approssimazione dell'energia libera è pari semplicemente al valore medio dell'energia di perturbazione V. Quanto alla correzione in seconda approssimazione, essa è sempre negativa ed è data dal quadrato medio dello scostamente di V dal suo valore medio. In particolare, se il valore medio $\overline{V}$ si annulla, la perturbazione ha per effetto una diminuzione dell'energia libera.

Confrontando il termine del secondo ordine con quello del primo nella (32,3), si può stabilire quale sia la condizione di applicabilità del metodo delle perturbazioni esposto. In questo caso bisogna tener presente che sia il valore medio $\overline{V}$ che il quadrato medio $\langle (V - \overline{V})^2 \rangle$ sono grosso modo entrambi proporzionali al numero di particelle (vedi quanto detto al § 2 sulle fluttuazioni quadratiche medie delle grandezze termodinamiche dei corpi macroscopici). Pertanto si può formulare la condizione cercata richiedendo che sia piccola l'energia di perturbazione riferita a una particella rispetto a T [1]).

Eseguiamo ora calcoli analoghi per il caso quantistico. Al posto della (32,1) bisogna scrivere qui un'espressione analoga per l'operatore di Hamilton

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

[1]) A essere rigorosi, abbiamo sviluppato l'espressione integranda nella (32,2) in serie di potenze V/T che è proporzionale al numero di particelle e quindi in nessun caso piccola. Tuttavia, dopo aver preso il logaritmo e sviluppato ancora una volta, si vede che i termini grandi si elidono e si ottiene, come risultato, una serie di potenze di una piccola grandezza.

In accordo con la teoria quantistica delle perturbazioni (vedi III, § 38), i livelli di energia di un sistema perturbato sono determinati, a meno delle correzioni di seconda approssimazione, dall'espressione

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \tag{32,4}$$

dove $E_n^{(0)}$ sono i livelli di energia imperturbati (per ipotesi, non degeneri); l'apice al segno di somma indica che deve essere omesso il termine in $m = n$. Questa espressione deve essere sostituita nella formula

$$e^{-F/T} = \sum_n e^{-E_n/T}$$

e poi si deve fare lo stesso sviluppo come sopra. Un calcolo semplice dà il seguente risultato:

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} w_n + \sum_n \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2 w_n}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \sum_n V_{nn}^2 w_n + \\ + \frac{1}{2T} \left(\sum_n V_{nn} w_n \right)^2, \tag{32,5}$$

dove $w_n = \exp\{(F_0 - E_n^{(0)})/T\}$ è la distribuzione non perturbata di Gibbs.

L'elemento di matrice diagonale V_{nn} non è nient'altro che il valore medio dell'energia perturbatrice V nel dato (l'n-esimo) stato quantistico. Pertano la somma

$$\sum_n V_{nn} w_n \equiv \overline{V}_{nn}$$

è il valore medio completo di V, la media essendo effettuata sia sullo stato quantistico del corpo che sulla distribuzione statistica (non perturbata) nei diversi stati quantistici. Indicando questa media con un trattino sopra la lettera troviamo che in prima approssimazione la correzione apportata all'energia libera vale $\overline{V}$, risultato che formalmente coincide con quello classico sopra ottenuto.

La formula (32,5) si può riscrivere come segue:

$$F = F_0 + \overline{V}_{nn} - \frac{1}{2} \sum_n \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2 (w_m - w_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \langle (V_{nn} - \overline{V}_{nn})^2 \rangle. \tag{32,6}$$

Tutti i termini del secondo ordine in questa espressione sono negativi (poiché $w_m - w_n$ ha lo stesso segno che $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$). Quindi, anche nel caso quantistico la correzione in seconda approssimazione dell'energia libera è negativa.

Come nel caso classico, la condizione di applicabilità di questo metodo è che sia piccola l'energia perturbatrice (riferita a una parti-

cella) rispetto a T. Ma come è noto, la condizione di applicabilità della teoria delle perturbazioni quantistica ordinaria (che dà l'espressione (32,4) per E_n) è che siano piccoli gli elementi di matrice della perturbazione rispetto alle differenze tra i livelli di energia corrispondenti; l'energia di perturbazione deve essere, grosso modo, piccola rispetto alle differenze tra i livelli di energia tra cui sono possibili di fatto delle transizioni [1]).

Queste due condizioni non coincidono affatto: la temperatura non ha niente a che fare con i livelli di energia del corpo. Può risultare che l'energia perturbatrice sia piccola rispetto a T, ma al tempo stesso non piccola e persino grande rispetto a differenze notevoli tra i livelli di energia. In questi casi, la «teoria delle perturbazioni» per le grandezze termodinamiche (cioè la formula (32,6)) sarà applicabile, mentre la teoria delle perturbazioni per i livelli di energia come tali (cioè la formula (32,4)) è inapplicabile; in altre parole, i limiti della convergenza dello sviluppo dato dalla formula (32,6) possono risultare piú larghi che i limiti della convergenza dello sviluppo iniziale (32,4).

È ovvio che sono possibili anche i casi inversi (per temperature sufficientemente basse).

La formula (32,6) si semplifica notevolmente nel caso in cui, oltre all'energia perturbatrice, sono piccole rispetto a T anche le differenze tra i livelli di energia. Sviluppando nella (32,6) la differenza $w_m - w_n$ in serie di potenze di $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/T$, troviamo che

$$F = F_0 + \overline{V}_{nn} - \frac{1}{2T}\left\{\sum_m{}' \langle |V_{nm}|^2\rangle + \langle (V_{nn} - \overline{V}_{nn})^2\rangle\right\}.$$

Ma in accordo con la legge di moltiplicazione delle matrici abbiamo

$$\sum_m{}' |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm}V_{mn} = (V^2)_{nn}$$

e otteniamo un'espressione che coincide formalmente con la (32,3). Quindi, in questo caso la formula quantistica si trasforma formalmente in quella classica [2]).

§ 33. *Sviluppo in serie di potenze di $\hbar$*

La formula (31,5) rappresenta di fatto il primo, principale termine dello sviluppo in serie di potenze di $\hbar$ dell'espressione quantomeccanica (31,3) dell'energia libera nel caso quasi-classico. Presenta interesse

---

[1]) Queste sono in generale delle transizioni per cui cambiano gli stati solo di un piccolo numero di particelle del corpo.

[2]) I metodi piú vigorosi della cosiddetta tecnica dei diagrammi, che permettono di considerare tutta la serie della teoria delle perturbazioni per le grandezze termodinamiche, saranno esposti nel volume IX del presente Corso.

il calcolo anche del termine successivo dello sviluppo che non scompare (*E. Wigner, G. E. Uhlenbeck, L. Gropper*, 1932).

Il problema del calcolo dell'energia libera si riduce al calcolo della somma statistica. A tale scopo utilizziamo il fatto che questa ultima è la traccia dell'operatore $e^{-\beta\hat{H}}$ (vedi la (31,4)); poniamo $\beta = 1/T$ per semplificare la scrittura delle espressioni laboriose che seguono. Quanto alla traccia dell'operatore, essa può essere calcolata con un sistema completo qualsiasi di funzioni d'onda ortogonali e normalizzate. Come tali conviene scegliere le funzioni d'onda del moto libero di un sistema di N particelle non interagenti che si trovano in un volume grande (ma finito) V.

Queste funzioni hanno la forma

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum_i p_i q_i\right), \tag{33,1}$$

dove q_i sono le coordinate cartesiane delle particelle, e p_i gli impulsi corrispondenti; numeriamo le coordinate e gli impulsi con l'indice i che assume i valori 1, 2, . . ., s, dove $s = 3N$ è il numero di gradi di libertà del sistema di N particelle.

I calcoli ulteriori si riferiscono in misura uguale a sistemi contenenti sia particelle identiche sia particelle diverse (atomi). Per poter distinguere le particelle, atribuiamo alla massa della particella un indice numeratore dei gradi di libertà m_i (è ovvio che i valori di tre m_i corrispondenti alla stessa particella sono in ogni caso uguali).

La presenza di particelle identiche nel corpo induce nella teoria quantistica a tenere necessariamente conto dei cosiddetti effetti di scambio. Questo significa, soprattutto, che le funzioni d'onda (33,1) dovrebbero essere simmetrizzate o antisimmetrizzate sulle coordinate delle particelle, a seconda della statistica alla quale ubbidiscono le particelle. Risulta tuttavia che questo effetto conduce alla comparsa nell'energia libera solo di termini esponenzialmente piccoli e per questo non presenta nessun interesse. Inoltre, dall'identità quantomeccanica delle particelle la sommatoria sui diversi valori degli impulsi delle particelle deve essere eseguita in modo particolare (con questo avremo a che fare nel seguito, per esempio, nel calcolo delle somme statistiche per il gas perfetto quantistico). Questo effetto conduce alla comparsa nell'energia libera di un termine del terzo ordine rispetto a $\hbar$ (vedi piú avanti) e, di conseguenza, non incide sui termini d'ordine $\hbar^2$ che qui calcoleremo. Quindi, possiamo nei calcoli trascurare qualsiasi effetto di scambio.

In ciascuna delle funzioni d'onda (33,1) gli impulsi p_i hanno dei determinati valori costanti. Tutti i valori possibili di ciascuno dei p_i costituiscono una serie discreta densa (le distanze tra due valori vicini sono inversamente proporzionali alle dimensioni lineari del

volume occupato dal sistema). Pertanto la sommatoria degli elementi di matrice $(e^{-\beta\hat{H}})_{pp}$ su tutti i valori possibili degli impulsi si può sostituire con l'integrazione in $dp = dp_1 dp_2 \ldots dp_s$, tenendo presente che il numero di stati quantistici «corrispondenti» al volume $V^N dp$ dello spazio delle fasi (tutti i valori delle coordinate di ciascuna particella nel volume V e i valori degli impulsi in dp) è pari a

$$\frac{V^N dp}{(2\pi\hbar)^s}.$$

Introduciamo la notazione

$$I = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right)\exp(-\beta\hat{H})\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right). \qquad (33,2)$$

Gli elementi di matrice che ci interessano si ottengono integrando su tutte le coordinate

$$(e^{-\beta\hat{H}})_{pp} = \frac{1}{V^N}\int I\,dq. \qquad (33,3)$$

La somma statistica richiesta si ottiene di qui integrando ancora una volta sugli impulsi.

Quindi, dobbiamo integrare I sullo spazio delle fasi, o precisamente, sui domini che corrispondono agli stati fisicamente diversi del corpo, come è stato detto al § 31; come là, indichiamo questo fatto con un apice al segno di integrale

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int' I\,d\Gamma. \qquad (33,4)$$

Cominciamo a calcolare I applicando a tale scopo il seguente procedimento. Costruiamo la derivata

$$\frac{\partial I}{\partial\beta} = -\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right)\hat{H}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right) I$$

(l'operatore $\hat{H}$ agisce su tutti i fattori disposti a destra). Sviluppiamo il secondo membro dell'uguaglianza usando l'espressione esplicita per l'operatore di Hamilton del corpo

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + U = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U, \qquad (33,5)$$

dove $U = U(q_1, q_2, \ldots, q_s)$ è l'energia potenziale di interazione di tutte le particelle nel corpo. Dopo un semplice calcolo otteniamo mediante la (33,5) la seguente equazione per I:

$$\frac{\partial I}{\partial\beta} = -E(p, q)\,I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\left(\frac{2i}{\hbar}p_i\frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2}\right),$$

dove

$$E(p, q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \tag{33,6}$$

è l'espressione classica ordinaria per l'energia del corpo.

Questa equazione deve essere risolta con la condizione evidente $I = 1$ per $\beta = 0$. Con la sostituzione

$$I = e^{-\beta E(p, q)}\chi \tag{33,7}$$

essa assume la forma

$$\frac{\partial\chi}{\partial\beta} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\left[-\frac{2i\beta p_i}{\hbar}\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi + \frac{2ip_i}{\hbar}\frac{\partial\chi}{\partial q_i} - \right.$$
$$\left. -\beta\chi\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2\chi\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 - 2\beta\frac{\partial\chi}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{\partial^2\chi}{\partial q_i^2}\right] \tag{33,8}$$

con la condizione al contorno $\chi = 1$ per $\beta = 0$.

Con l'intento di ottenere lo sviluppo in serie di potenze di $\hbar$, risolviamo l'equazione (33,8) con il metodo delle approssimazioni successive

$$\chi = 1 + \hbar\chi_1 + \hbar^2\chi_2 + \ldots, \tag{33,9}$$

dove $\chi_1 = 0$, $\chi_2 = 0$, ... per $\beta = 0$. Sostituendo questo sviluppo nell'equazione (33,8) e uguagliando i termini con le stesse potenze di $\hbar$, otteniamo le equazioni

$$\frac{\partial\chi_1}{\partial\beta} = -i\beta\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\frac{\partial\chi_2}{\partial\beta} = \sum_i \frac{1}{2m_i}\left[-2i\beta p_i\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi_1 + 2ip_i\frac{\partial\chi_1}{\partial q_i} - \beta\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right].$$

La prima equazione permette di determinare χ_1, la seconda χ_2. Dopo un semplice calcolo otteniamo

$$\chi_1 = -\frac{i\beta^2}{2}\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\chi_2 = -\frac{\beta^4}{8}\left(\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 + \frac{\beta^3}{6}\sum_i\sum_k \frac{p_i}{m_i}\frac{p_k}{m_k}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i\,\partial q_k} +$$
$$+\frac{\beta^3}{6}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 - \frac{\beta^2}{4}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}. \tag{33,10}$$

La somma statistica richiesta (33,4) è uguale all'integrale

$$Z = \int (1 + \hbar\chi_1 + \hbar^2\chi_2)\, e^{-\beta E(p, q)}\, d\Gamma. \tag{33,11}$$

È facile vedere che il termine del primo ordine in $\hbar$ scompare nell'integrale. Infatti, in questo termine l'espressione integranda è una funzione dispari degli impulsi ($E(p, q)$ è quadratica rispetto agli impulsi e, in accordo con la (33,10), χ_1 è una funzione lineare) e quindi si annulla se integrata sugli impulsi. Cosí, riscriviamo la (33,11) nella forma

$$Z = (1 + \hbar^2 \langle \chi_2 \rangle) \int' e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma,$$

dove abbiamo introdotto il valore $\langle \chi_2 \rangle$ dopo aver fatto la media con l'ausilio della distribuzione classica di Gibbs

$$\langle \chi_2 \rangle = \frac{\int' \chi_2 e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma}{\int' e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma}.$$

Sostituendo questa espressione per la somma statistica nella (31,3) otteniamo per l'energia libera

$$F = F_{\text{cl}} - \frac{1}{\beta} \ln (1 + \hbar^2 \langle \chi_2 \rangle),$$

ossia, con la stessa approssimazione,

$$F = F_{\text{cl}} - \frac{\hbar^2}{\beta} \langle \chi_2 \rangle, \tag{33,12}$$

dove F_{cl} è l'energia libera in statistica classica (la formula (31,5)).

Quindi, il termine successivo al termine classico nello sviluppo dell'energia libera risulta essere del secondo ordine in $\hbar$. Questo fatto non è casuale. Nell'equazione (33,8), che stiamo risolvendo con il metodo delle approssimazioni successive, la costante quantistica vi compare solo nella forma $i\hbar$; pertanto anche lo sviluppo ottenuto è uno sviluppo in serie di potenze di $i\hbar$. Essendo l'energia libera una grandezza reale, vi possono entrare solo le potenze reali di $i\hbar$. Per questo lo sviluppo dell'energia libera qui eseguito (trascurando gli effetti di scambio) è uno sviluppo in serie di potenze pari di $\hbar$.

Ci resta da calcolare il valore medio $\langle \chi_2 \rangle$. Abbiamo visto al § 29 che in statistica classica le distribuzioni delle probabilità per le coordinate e gli impulsi sono indipendenti. Pertanto si possono eseguire separatamente le medie sugli impulsi e sulle coordinate.

Il valore medio del prodotto di due diversi impulsi è evidentemente uguale a zero. Ma il valore medio del quadrato p_i^2 è pari a m_i/β. Quindi si può scrivere

$$\langle p_i p_k \rangle = \frac{m_i}{\beta} \delta_{ik}.$$

dove $\delta_{ik} = 1$ per $i = k$, e $\delta_{ik} = 0$ per $i \neq k$. Realizzando mediante questa formula la media sugli impulsi, otteniamo

$$\langle \chi_2 \rangle = \frac{\beta^3}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle - \frac{\beta^2}{12} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right\rangle. \tag{33,13}$$

I due termini si possono riunire qui in uno solo, poiché i valori medi che figurano qui sono legati dalla relazione

$$\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right\rangle = \beta \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle. \tag{33,14}$$

È facile convincersi della validità di questa uguaglianza osservando che

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\beta U} dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} e^{-\beta U} \Big| + \beta \int \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 e^{-\beta U} dq_i.$$

Il primo termine al secondo membro dà un'espressione che rappresenta un effetto superficiale; data la macroscopicità del corpo, si può trascurarlo completamente rispetto al secondo termine che dà un effetto di volume.

Sostituendo l'espressione cosí ottenuta per $\langle \chi_2 \rangle$ nella (33,12) e cambiando β con $1/T$, troviamo finalmente l'energia libera

$$F = F_{\text{cl}} + \frac{\hbar^2}{24T^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle. \tag{33,15}$$

Abbiamo visto che la correzione al valore classico è sempre una grandezza positiva determinata dai quadrati medi delle forze agenti sulle particelle. Questa correzione decresce all'aumentare della massa delle particelle e al salire della temperatura.

In accordo con quanto detto sopra, il termine successivo dello sviluppo eseguito qui sarebbe del quarto ordine. Questo fatto permette in modo completamente indipendente di calcolare un termine dell'ordine di $\hbar^3$ che compare nell'energia libera grazie alle particolarità della sommatoria sugli impulsi dovute all'identità quantomeccanica delle particelle. Questo termine coincide formalmente con il termine di correzione, che compare in un calcolo analogo per il gas perfetto, ed è dato dalla formula (56,14)

$$F^{(3)} = \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{V T^{1/2} m^{3/2}} \tag{33,16}$$

(per un corpo composto di N particelle identiche). Il segno piú si riferisce alla statistica di Fermi, il segno meno alla statistica di Bose; g è la molteplicità di degenerazione totale secondo le direzioni dei momenti, sia elettronico che nucleare.

Le formule ricavate permettono anche di ottenere i termini di correzione nelle funzioni di distribuzione delle probabilità per le

coordinate e gli impulsi degli atomi del corpo. In accordo con i risultati generali ottenuti al § 5, la distribuzione delle probabilità degli impulsi si ottiene integrando I in dq (vedi la (5,10))

$$dw_p = \text{costante} \cdot dp \int I\, dq.$$

Il termine $\chi_1 e^{-\beta E(p,q)}$ in I contiene la derivata totale rispetto alle coordinate che, dopo l'integrazione sulle coordinate, dà una grandezza che rappresenta un effetto superficiale e può essere omessa. In tal modo abbiamo

$$dw_p = \text{costante} \cdot \exp\left(-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m_i}\right) dp \int (1 + \hbar^2 \chi_2)\, e^{-\beta U}\, dq.$$

Dopo l'integrazione sulle coordinate il terzo e il quarto termine nell'espressione (33,10) per χ_2 danno una grandezza piccola costante (non contenente impulsi) che, nella stessa approssimazione, può essere trascurata. Portando poi nel coefficiente costante il fattore $\int e^{-\beta U}\, dq$, otteniamo

$$dw_p = \text{costante} \cdot \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}\right) \left[1 - \hbar^2 \frac{\beta^4}{8} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle + \right.$$
$$\left. + \hbar^2 \frac{\beta^3}{6} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right\rangle \right] dp$$

I valori medi che qui figurano sono legati dalle relazioni

$$\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right\rangle = \beta \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle$$

(analoghe alle (33,14)). Pertanto abbiamo

$$dw_p = \text{costante} \cdot \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}\right) \left[1 + \frac{\hbar^2 \beta^4}{24} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle \right] dp. \tag{33,17}$$

Conviene riscrivere questa espressione nella seguente forma definitiva:

$$dw_p = \text{costante} \cdot \exp\left\{ -\frac{1}{T} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24T^3} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial p_k} \right\rangle \right] \right\} dp, \tag{33,18}$$

sostituendo con la stessa approssimazione le parentesi quadre nella (33,17) con l'espressione esponenziale corrispondente.

Si vede quindi che la correzione alla funzione di distribuzione classica per gli impulsi vuol dire che all'esponente all'energia cine-

tica viene aggiunta un'espressione quadratica rispetto agli impulsi con i coefficienti che dipendono dalla legge di interazione tra le particelle del corpo.

Se si vuole trovare la distribuzione delle probabilità per uno degli impulsi p_i, bisogna integrare la (33,17) su tutti gli altri impulsi. In questo caso tutti i termini contenenti i quadrati p_k^2 $(k \neq i)$ daranno delle grandezze costanti tali che si possono trascurare rispetto a 1, mentre i termini con prodotti dei diversi impulsi in generale si annullano. Passando ancora a una forma esponenziale, troviamo per risultato

$$dw_{p_i} = \text{costante} \cdot \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m_iT}\left[1 - \frac{\hbar^2}{12T^3m_i}\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle\right]\right\} dp_i \quad (33,19)$$

Si vede che la distribuzione ottenuta differisce da quella maxwelliana solo per sostituzione dell'effettiva temperatura T con un'altra «temperatura efficace» piú elevata

$$T_{\text{eff}} = T + \frac{\hbar^2}{12m_iT^2}\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle.$$

In modo analogo si può calcolare la funzione di distribuzione corretta per le coordinate. Essa si ottiene integrando I sugli impulsi

$$dw_q = \text{costante} \cdot dq \int I\, dp.$$

Gli stessi calcoli che hanno permesso di ottenere l'espressione (33,13) condurranno al seguente risultato:

$$dw_q = \text{costante} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{T}\left[U - \frac{\hbar^2}{24T^2}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\hbar^2}{12T}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right]\right\} dq. \quad (33,20)$$

§ 34. *Distribuzione di Gibbs per i corpi in rotazione*

Il problema delle relazioni termodinamiche per i corpi rotanti è stato già studiato al § 26. Esplicitiamo ora in che modo deve essere formulata la distribuzione di Gibbs per i corpi rotanti; con questo sarà completamente esaurita la questione relativa alle loro proprietà statistiche. Come è stato già detto al § 26, il moto traslatorio uniforme influisce sulle proprietà statistiche, in virtú del principio di relatività di Galileo, solo in modo banale e, quindi, non necessita di uno studio particolare.

In un sistema di coordinate rotante insieme al corpo è valida la distribuzione usuale di Gibbs; in statistica classica si ha

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F' - E'(p, q)}{T}\right], \quad (34,1)$$

dove $E'(p, q)$ è l'energia del corpo in questo sistema in funzione delle coordinate e degli impulsi delle sue particelle, e F' l'energia libera nello stesso sistema (non coincidente però con l'energia libera del corpo in quiete!). L'energia $E'(p, q)$ è legata all'energia $E(p, q)$ nel sistema fisso dalla relazione

$$E'(p, q) = E(p, q) - \mathbf{\Omega M}(p, q), \tag{34,2}$$

dove $\mathbf{\Omega}$ è la velocità angolare di rotazione e $\mathbf{M}(p, q)$ il momento angolare del corpo (vedi § 26). Sostituendo la (34,2) nella (34,1), troviamo la distribuzione di Gibbs per un corpo rotante nella forma [1])

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F' - E(p, q) + \mathbf{\Omega M}(p, q)}{T}\right]. \tag{34,3}$$

In statistica classica la distribuzione di Gibbs per un corpo rotante si può scrivere in un'altra forma. Usiamo a tale scopo la seguente espressione per l'energia del corpo in un sistema di coordinate rotante:

$$E' = \sum \frac{mv'^2}{2} - \frac{1}{2} \sum m\,[\mathbf{\Omega r}]^2 + U, \tag{34,4}$$

dove $\mathbf{v}'$ sono le velocità delle particelle rispetto al riferimento rotante ed $\mathbf{r}$ i loro raggi vettori (vedi I, § 39). Indicando con

$$E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) = \sum \frac{mv'^2}{2} + U \tag{34,5}$$

l'energia indipendente da $\mathbf{\Omega}$, otteniamo la distribuzione di Gibbs nella forma

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left\{\frac{1}{T}\left[F' - E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum m\,[\mathbf{\Omega r}]^2\right\}.$$

La funzione ρ determina la probabilità riferita all'elemento dello spazio delle fasi $dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dp'_{1x} dp'_{1y} dp'_{1z} \ldots$, dove $\mathbf{p}' = m\mathbf{v}' + m\,[\mathbf{\Omega r}]$ sono gli impulsi delle particelle (vedi I, § 39). Poiché nella determinazione dei differenziali degli impulsi le coordinate si devono considerare costanti, si ha $d\mathbf{p}' = m d\mathbf{v}'$, e si può scrivere la distribuzione delle probabilità espressa mediante le coordinate e le velocità delle particelle

$$dw = C \exp\left\{\frac{F'}{T} - \frac{1}{T}\left[E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) - \sum \frac{m}{2}\,]\mathbf{\Omega r}]^2\right]\right\} \times$$
$$\times\, dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dv'_{1x}\, dv'_{1y}\, dv'_{1z} \ldots, \tag{34,6}$$

dove con C abbiamo indicato per brevità il fattore $(2\pi\hbar)^{-s}$ insieme al prodotto delle masse delle particelle, che compare quando s passa dai differenziali degli impulsi ai differenziali delle velocità.

[1]) La distribuzione (34,3), cosí come la distribuzione usuale di Gibbs, è in pieno accordo con il risultato ottenuto già al § 4 partendo dal teorema di Liouville (la formula (4,2)): il logaritmo della funzione di distribuzione è una funzione lineare dell'energia e del momento angolare del corpo.

Per un corpo immobile si avrebbe

$$dw = Ce^{\frac{F-E_0(\mathbf{v},\mathbf{r})}{T}} dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dv_{1x}\, dv_{1y}\, dv_{1z} \ldots \qquad (34,7)$$

con la stessa espressione (34,5) per E_0 (v, r), che è ora funzione delle velocità nel sistema di coordinate fisso. Si vede quindi che la distribuzione di Gibbs delle coordinate e delle velocità per un corpo rotante differisce dalla distribuzione per un corpo immobile solo per un'energia potenziale pari a

$$-\frac{1}{2}\sum m\,[\mathbf{\Omega r}]^2$$

In altre parole, la rotazione è equivalente per le proprietà statistiche del corpo alla comparsa di un certo campo esterno corrispondente alle forze centrifughe. Le forze di Coriolis non influiscono su queste proprietà.

È da sottolineare tuttavia che l'ultimo risultato si riferisce soltanto alla statistica classica. Nel caso quantistico per un corpo rotante è valida l'espressione

$$\hat{w} = \exp\left(\frac{F' - \hat{H} + \mathbf{\Omega}\hat{\mathbf{M}}}{T}\right) \qquad (34,8)$$

dell'operatore statistico, analoga all'espressione (34,3). Si può formalmente ridurre questo operatore ad uno del tipo corrispondente alla (34,6), in cui $\mathbf{v}'$ sono sostituite da operatori $\hat{\mathbf{v}}' = \hat{\mathbf{p}}'/m - [\mathbf{\Omega r}]$. Ma le componenti di questo operatore vettoriale non commuteranno piú tra loro, come si verifica per l'operatore $\hat{\mathbf{v}}$ della velocità nel sistema fisso; pertanto gli operatori statistici corrispondenti alle espressioni (34,6) e (34,7) differiranno gli uni dagli altri, anche in assenza dell'energia centrifuga in uno di essi.

§ 35. *Distribuzione di Gibbs per un sistema a numero variabile di particelle*

Abbiamo finora sottinteso tacitamente che il numero di particelle nel corpo fosse una certa grandezza costante assegnata. Abbiamo coscientemente lasciato in disparte il fatto che in realtà tra i diversi sottosistemi può avvenire uno scambio di particelle. In altre parole, il numero N di particelle in un sottosistema è inevitabilmente fluttuante oscillando attorno al suo valore medio. Per formulare piú precisamente cosa intendiamo qui con il numero di particelle, chiamiamo sottosistema una parte del sistema contenuta in un determinato volume; allora con N intenderemo il numero di particelle contenute in questo volume [1]).

[1]) Già nel ricavare la distribuzione di Gibbs al § 28 abbiamo considerato di fatto i sottosistemi in questo senso; passando dalla formula (28,2) alla (28,3) abbiamo derivato l'entropia assumendo costante il volume del corpo (e quindi anche dell'ambiente).

Si pone quindi il problema della generalizzazione della distribuzione di Gibbs ai corpi con numero variabile di particelle. Scriveremo qui le formule per i corpi composti di particelle identiche; la generalizzazione ai sistemi contenenti particelle diverse è evidente (§ 85).

La funzione di distribuzione dipende ora non solo dall'energia dello stato quantistico, ma anche dal numero N di particelle nel corpo; è ovvio che i livelli di energia $E_{n\,N}$ sono in questo caso diversi per diversi N (questo fatto è sottolineato dalla presenza dell'indice N) Indichiamo con $w_{n\,N}$ la probabilità che il corpo contenga N particelle e si trovi nell'n-esimo stato.

La forma di questa funzione può essere determinata esattamente allo stesso modo come è stata ottenuta al § 28 la funzione w_n. La sola differenza è che l'entropia dell'ambiente sarà ora una funzione non solo della sua energia E', ma anche del numero N' di particelle in esso $(S' = S'(E', N'))$. Scrivendo $E' = E^{(0)} - E_{n\,N}$ e $N' = N^{(0)} - N$ (N è il numero di particelle nel corpo, $N^{(0)}$ il numero totale assegnato di particelle in tutto il sistema isolato, maggiore di N), avremo in accordo con la (28,2)

$$w_{nN} = \text{costante} \cdot \exp\{S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N)\}$$

(consideriamo costante la grandezza $\Delta E'$, cosí come al § 28).

Poi sviluppiamo S' in serie di potenze di $E_{n\,N}$ e di N limitandoci ancora ai termini lineari. Dall'uguaglianza (24,5) scritta nella forma

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}\,dV - \frac{\mu}{T}\,dN$$

segue che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,\,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,\,V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Pertanto

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \frac{E_{nN}}{T} + \frac{\mu N}{T},$$

dove il potenziale chimico μ (come anche la temperatura) per il corpo e l'ambiente coincidono in virtú delle condizioni di equilibrio.

Quindi, otteniamo la seguente espressione per la funzione di distribuzione:

$$w_{nN} = A \exp\left(\frac{\mu N - E_{nN}}{T}\right). \tag{35,1}$$

La costante di normalizzazione A può essere espressa mediante le grandezze termodinamiche, cosí come è stato fatto al § 31. Calcoliamo l'entropia del corpo

$$S = -\langle \ln w_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu \overline{N}}{T} + \frac{\overline{E}}{T}$$

da cui

$$T \ln A = \overline{E} - TS - \mu\overline{N}.$$

Ma $\overline{E} - TS = F$, e la differenza $F - \mu\overline{N}$ è il potenziale termodinamico Ω. Quindi, $T \ln A = \Omega$, e si può riscrivere la (35,1) nella forma

$$w_{nN} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T}\right). \tag{35,2}$$

Questa è la formula di distribuzione di Gibbs definitiva per un numero variabile di particelle [1]).

La condizione di normalizzazione per la distribuzione (35,2) richiede che sia uguale a uno il risultato della sommatoria di w_{nN} prima su tutti gli stati quantistici (per N assegnato) e poi su tutti i valori di N

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = e^{\Omega/T} \sum_N \left(e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T}\right) = 1.$$

Di qui si ottiene per il potenziale termodinamico Ω la seguente espressione:

$$\Omega = -T \ln \sum_N \left[e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T}\right]. \tag{35,3}$$

Questa formula insieme alla (31,3) permette di calcolare le grandezze termodinamiche di certi corpi. La formula (31,3) dà l'energia libera del corpo in funzione di T, N e V, e la (35,3) dà il potenziale Ω in funzione di T, μ e V. In statistica classica la distribuzione delle probabilità ha la forma

$$dw_N = \rho_N \, dp^{(N)} \, dq^{(N)},$$

dove

$$\rho_N = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - E_N(p, q)}{T}\right]. \tag{35,4}$$

Scriviamo la variabile N in forma di indice della funzione di distribuzione; lo stesso indice attribuiamo all'elemento dello spazio delle fasi, sottolineando con questo che a ciascun valore di N corrisponde uno spazio delle fasi particolare (con un suo numero di dimensioni uguale a $2s$). La formula corrispondente di Ω si scrive come segue:

$$\Omega = -T \ln \left\{ \sum_N e^{\mu N/T} \int' e^{-E_N(p, q)/T} \, d\Gamma_N \right\}. \tag{35,5}$$

Infine, diciamo qualche parola sulla relazione esistente fra la distribuzione di Gibbs qui ricavata per un numero variabile di particelle

---

[1]) Talvolta questa distribuzione si dice *gran canonica*.

(35,2) e la precedente distribuzione (31,1). È chiaro prima di tutto che nella determinazione di tutte le proprietà statistiche del corpo, ad eccezione delle fluttuazioni del numero totale di particelle contenute in esso, queste due distribuzioni sono completamente equivalenti. Trascurando le fluttuazioni del numero N, otteniamo $\Omega + \mu N = F$, e la distribuzione (35,2) coincide in generale con la (31,1).

La relazione che esiste tra le distribuzioni (31,1) e (35,2) è in un certo senso analoga a quella tra le distribuzioni microcanonica e canonica. La descrizione di un sottosistema mediante la distribuzione microcanonica equivale a trascurare le fluttuazioni della sua energia totale; la distribuzione canonica nella sua forma usuale (31,1) tiene conto invece di queste fluttuazioni. Al tempo stesso, questa ultima non tiene conto delle fluttuazioni del numero di particelle; si può dire che è una distribuzione «microcanonica rispetto al numero di particelle». Quanto alla distribuzione (35,2), essa è «canonica» sia rispetto all'energia che rispetto al numero di particelle.

Quindi, tutte e tre le distribuzioni, una microcanonica e due forme della distribuzione di Gibbs, sono adatte, in linea di principio, alla determinazione delle proprietà termodinamiche del corpo. Da questo punto di vista, la sola differenza sta nella comodità matematica. Infatti, la distribuzione microcanonica è la meno comoda e non si usa mai a tale scopo. La distribuzione di Gibbs a numero variabile di particelle è in generale la piú conveniente.

§ 36. *Relazioni termodinamiche ricavate dalla distribuzione di Gibbs*

Poiché la distribuzione di Gibbs gioca un ruolo fondamentale in tutta la statistica, esponiamo qui un altro metodo per dimostrarne l'attendibilità. Infatti, questa distribuzione è stata dedotta già ai §§ 4 e 6 a partire immediatamente dal teorema di Liouville. Abbiamo visto che l'applicazione del teorema di Liouville (insieme a considerazioni sulla moltiplicatività delle funzioni di distribuzione dei sottosistemi) permette di concludere che il logaritmo della funzione di distribuzione del sottosistema deve essere una funzione della sua energia

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n \tag{36,1}$$

con i coefficienti β uguali per tutti i sottosistemi del dato sistema isolato (vedi la (6,4), e nel caso classico la relazione analoga è data dalla (4,5)). Di qui

$$w_n = \exp(\alpha + \beta E_n);$$

ponendo formalmente $\beta = -1/T$, $\alpha = F/T$, si vede che questa espressione coincide formalmente con la distribuzione di Gibbs (31,1).

Resta da mostrare che dalla distribuzione di Gibbs stessa, cioè in modo propriamente statistico, si possono ricavare le relazioni termodinamiche fondamentali.

Abbiamo già visto che la grandezza β, e quindi anche T, deve essere la stessa per tutte le parti di un sistema in equilibrio. È evidente, inoltre, che $\beta < 0$, cioè che $T > 0$; in caso contrario, la somma normalizzata $\sum w_n$ inevitabilmente diverge (poiché, data l'energia cinetica delle particelle l'energia E_n può assumere valori arbitrariamente grandi). Tutte queste proprietà coincidono con le proprietà termodinamiche fondamentali della temperatura.

Per dedurre la relazione quantitativa, partiamo dalla condizione di normalizzazione

$$\sum_n e^{\frac{F-E_n}{T}} = 1.$$

Differenziamo questa uguaglianza assumendone il primo membro come funzione di T e di certe grandezze $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, che caratterizzano le condizioni esterne in cui si trova il corpo in esame; queste grandezze possono determinare, per esempio, la forma e le dimensioni del volume occupato dal corpo. I livelli dell'energia E_n dipendono dai valori di $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ come da parametri.

Differenziando scriviamo

$$\sum_n \frac{w_n}{T}\left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F-E_n}{T} dT\right] = 0$$

(per brevità, consideriamo qui un solo parametro esterno λ). Di qui

$$dF \sum_n w_n = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{dT}{T}\left(F - \sum_n w_n E_n\right).$$

A primo membro dell'uguaglianza si ha $\sum w_n = 1$, e a secondo membro

$$\sum_n w_n E_n = \overline{E}, \qquad \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}}.$$

Tenendo anche conto che $F - \overline{E} = -TS$ e che [1])

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}} = \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}}, \tag{36,2}$$

[1]) Se l'operatore di Hamilton $\hat{H}$ (e anche i suoi autovalori E_n) dipende da un certo parametro λ, allora

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}\right)_{nn}$$

(vedi III, la (11,16)), da cui prendendo la media statistica si ottiene la formula (36,2).

otteniamo finalmente

$$dF = -S\,dT + \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}}\,d\lambda.$$

Questa è la forma generale del differenziale dell'energia libera.

Allo stesso modo si può anche ottenere la distribuzione di Gibbs per un numero variabile di particelle. Se si considera il numero di particelle come variabile dinamica, è ovvio che anche questo numero sarà (per un sistema isolato) un «integrale del moto» additivo. Pertanto bisogna scrivere

$$\ln w_{nN} = \alpha + \beta E_n + \gamma N, \tag{36,3}$$

dove γ, come β, devono essere gli stessi per tutte le parti del sistema in equilibrio. Ponendo

$$\alpha = \frac{\Omega}{T}, \quad \beta = -\frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{T}$$

otteniamo una distribuzione della forma (35,2) e poi, procedendo come sopra, si può ricavare l'espressione del differenziale del potenziale Ω.

Capitolo IV

GAS PERFETTO

§ 37. *Distribuzione di Boltzmann*

Uno degli oggetti di studio principali della fisica statistica è il cosiddetto *gas perfetto*. Con questo nome si intende un gas in cui l'interazione tra le particelle (molecole) è cosí debole da poter essere trascurata. Questo è realizzato fisicamente se l'interazione tra le particelle è piccola, qualunque siano le distanze tra loro, o se il gas è sufficientemente rarefatto. Nell'ultimo caso, il piú importante, la rarefazione del gas fa sí che le sue molecole si trovino quasi sempre a distanze notevoli le une dalle altre, quando le forze di interazione sono già sufficientemente piccole.

L'assenza di interazione tra le molecole permette di ridurre il problema della determinazione dei livelli di energia E_n di tutto il gas al problema della determinazione dei livelli di energia di una singola molecola. Indicheremo questi livelli con ε_k dove l'indice k rappresenta l'insieme di numeri quantici che determinano lo stato della molecola. Le energie E_n si esprimono allora con le somme di energie di ciascuna delle molecole.

Tuttavia è da tener presente che, anche in assenza di forze di interazione diretta, in meccanica quantistica si manifesta un'originale mutua influenza tra le particelle che si trovano in uno stesso stato quantistico (i cosiddetti effetti di scambio). Per esempio, se le particelle sono regolate dalla statistica di Fermi, questa influenza corrisponde al fatto che in ogni stato quantistico vi si può trovare contemporaneamente non piú di una particella [1]); un'influenza analoga che si manifesta in un altro modo ha luogo anche per le particelle che sono regolate dalla statistica di Bose.

Indichiamo con n_k il numero di particelle del gas che si trova nel k-esimo stato quantistico; n_k si chiamano *numeri di occupazione* dei diversi stati quantistici. Proponiamoci di calcolare i valori medi $\overline{n}_k$

---

[1]) Sottolineiamo che parlando dello stato quantistico di una particella, intenderemo sempre gli stati completamente determinati dall'insieme dei valori di tutti i numeri quantici (compresa la direzione del momento angolare della particella, qualora esista). Si badi a non confondere questi stati con i livelli di energia quantistici: a uno stesso livello di energia può corrispondere una serie di diversi stati quantistici (se il livello è degenere).

di questi numeri e studiamo in dettaglio un caso di estrema importanza in cui tutti i numeri

$$\bar{n}_k \ll 1. \tag{37,1}$$

Fisicamente questo caso corrisponde a un gas sufficientemente rarefatto. Nel seguito sarà dedotto un criterio che garantisce questa condizione, ma indichiamo già ora che essa si verifica di fatto per tutti i gas molecolari o atomici ordinari. Questa condizione sarebbe violata solo a densità cosí grandi per cui la sostanza in esame non può piú considerarsi come un gas perfetto.

La condizione $\bar{n}_k \ll 1$ per i numeri di occupazione medi significa che ad ogni istante in ogni stato quantistico vi si trova in realtà non piú di una particella. Ciò premesso, si possono trascurare non solo le forze di interazione diretta tra le particelle, ma anche la loro mutua influenza quantomeccanica indiretta, di cui si è parlato sopra. A sua volta, questa circostanza permette di applicare a singole molecole la distribuzione di Gibbs.

Abbiamo ricavato infatti la distribuzione di Gibbs per dei corpi relativamente piccoli, ma che sono al tempo stesso parti macroscopiche di certi sistemi grandi isolati. La macroscopicità dei corpi permetteva di considerarli quasi-isolati, cioè di trascurare in certo senso la loro interazione con le altre parti del sistema. Nel caso considerato, sono quasi-isolate le singole molecole del gas, anche se non sono affatto corpi macroscopici.

Applicando alle molecole la formula della distribuzione di Gibbs, possiamo affermare che la probabilità che la molecola si trovi nel k-esimo stato, e quindi anche il numero medio $\bar{n}_k$ delle molecole in questo stato sono proporzionali a exp $(-\varepsilon_k/T)$

$$\bar{n}_k = ae^{-\varepsilon_k/T}, \tag{37,2}$$

dove a è una costante determinata dalla condizione di normalizzazione

$$\sum_k \bar{n}_k = N \tag{37,3}$$

(N è il numero totale di particelle nel gas). La distribuzione delle molecole di un gas perfetto nei diversi stati, data dalla formula (37,2), si chiama *distribuzione di Boltzmann* (è stata ricavata da Boltzmann per la statistica classica nel 1877).

Il coefficiente costante nella (37,2) può essere espresso mediante le grandezze termodinamiche del gas. A tale scopo diamo un'altra deduzione di questa formula, basata sull'applicazione della distribuzione di Gibbs all'insieme di tutte le particelle del gas che si trovano nel dato stato quantistico. Possiamo procedere in questo modo (anche se i numeri n_k non sono piccoli), poiché non esistono for-

ze di interazione diretta tra queste e le altre particelle (come, in generale, tra tutte le particelle del gas perfetto) e gli effetti di scambio quantomeccanici si manifestano soltanto per le particelle che si trovano in uno stesso stato. Ponendo nella formula generale della distribuzione di Gibbs per un numero variabile di particelle (35,2) $E = n_k \varepsilon_k$, $N = n_k$ e attribuendo l'indice k alla grandezza Ω, otteniamo la distribuzione delle probabilità dei diversi valori di n_k nella forma

$$w_{n_k} = \exp\left[\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{T}\right]. \tag{37,4}$$

In particolare, $w_0 = \exp(\Omega_k/T)$ è la probabilità dell'assenza totale di particelle nel dato stato. Nel caso che qui ci interessa, in cui $\overline{n}_k \ll 1$, la probabilità w_0 è prossima a 1; pertanto nell'espressione w_1 per la probabilità di una particella di trovarsi nel k-esimo stato si può porre, omettendo gli infinitesimi di ordine superiore, $\exp(\Omega_k/T) = 1$. Allora

$$w_1 = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}.$$

Per quanto concerne le probabilità dei valori $n_k > 1$, esse devono essere poste con la stessa approssimazione, uguali a zero. Pertanto

$$\overline{n}_k = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1$$

e si ottiene la distribuzione di Boltzmann nella forma

$$\overline{n}_k = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\right). \tag{37,5}$$

Quindi, il coefficiente nella formula (37,2) risulta espresso in funzione del potenziale chimico del gas.

§ 38. *Distribuzione di Boltzmann in statistica classica*

Se il movimento delle molecole del gas (e dei loro atomi) fosse regolato dalla meccanica classica, si potrebbe introdurre in luogo della distribuzione negli stati quantistici la distribuzione delle molecole nello spazio delle fasi, vale a dire secondo gli impulsi e le coordinate. Sia dN il numero medio di molecole «comprese» nell'elemento di volume dello spazio delle fasi della molecola $dp\,dq = dp_1 \ldots dp_r\, dq_1 \ldots dq_r$ (r è il numero di gradi di libertà della molecola). Scriviamo questo numero nella forma

$$dN = n(p, q)\, d\tau, \quad d\tau = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^r} \tag{38,1}$$

e chiameremo $n(p, q)$ densità nello spazio delle fasi (anche se $d\tau$ differisce per il fattore $(2\pi\hbar)^{-r}$ dall'elemento di volume dello spazio delle fasi). In luogo della (37,5) otteniamo ora

$$n(p, q) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{T}\right), \tag{38,2}$$

dove $\varepsilon(p, q)$ è l'energia della molecola in funzione delle coordinate e degli impulsi dei suoi atomi.

Tuttavia, in generale, risulta quasi-classico non tutto il movimento della molecola, ma solo il movimento corrispondente a una parte dei suoi gradi di libertà. In particolare, in un gas che non si trova in un campo esterno, è sempre quasi-classico il movimento traslatorio delle molecole. In questo caso, l'energia cinetica del movimento traslatorio fa parte dell'energia ε_k come un addendo indipendente, e la parte restante dell'energia non contiene affatto né le coordinate x, y, z né gli impulsi p_x, p_y, p_z del centro di massa della molecola. Questo fatto permette di separare nella formula generale della distribuzione di Boltzmann il fattore che determina la distribuzione delle molecole del gas secondo le dette variabili. La distribuzione delle molecole nel volume occupato dal gas sarà, evidentemente, semplicemente omogenea, e per le molecole contenute nell'unità di volume e aventi impulsi (movimento traslatorio) compresi nei dati intervalli dp_x, dp_y, dp_z otteniamo la formula della distribuzione di Maxwell

$$dN_{\mathbf{p}} = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right] dp_x\, dp_y\, dp_z, \tag{38,3}$$

$$dN_{\mathbf{v}} = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right] dv_x\, dv_y\, dv_z \tag{38,4}$$

(m è la massa della molecola) normalizzata su N/V particelle nell'unità di volume.

Consideriamo inoltre un gas che si trova in un campo esterno in cui l'energia potenziale della molecola è una funzione solo delle coordinate del suo centro di massa $u = u(x, y, z)$ (tale è, per esempio, il campo gravitazionale). Se, come avviene praticamente sempre, il movimento traslatorio in questo campo è quasi-classico, allora $u(x, y, z)$ fa parte dell'energia della molecola come un addendo indipendente. La distribuzione maxwelliana secondo le velocità delle molecole resta ovviamente invariata, e la distribuzione secondo le coordinate del centro di massa è data dalla formula

$$dN_{\mathbf{r}} = n_0 e^{-u(x, y, z)/T}\, dV. \tag{38,5}$$

Questa formula dà il numero di molecole nell'elemento di volume spaziale $dV = dx\, dy\, dz$; ma la grandezza

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-u(x, y, z)/T} \tag{38,6}$$

rappresenta la densità del numero di particelle. La costante n_0 è la densità nei punti in cui $u = 0$. La (38,6) si chiama *formula di Boltzmann.*

In particolare, in un campo di gravitazione uniforme, orientato lungo l'asse z, si ha $u = mgz$ e la distribuzione della densità del gas è data dalla cosiddetta *formula barometrica*

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/T}, \tag{38,7}$$

dove n_0 è la densità al livello $z = 0$.

A grandi distanze dalla Terra il suo campo gravitazionale deve essere descritto dall'espressione esatta newtoniana, e l'energia potenziale u si annulla all'infinito. Secondo la formula (38,6), la densità del gas dovrebbe avere all'infinito un valore finito diverso da zero. Ma una quantità finita di gas non può essere distribuita in un volume infinito in modo tale che la sua densità non si annulli in nessun punto. Questo vuol dire che nel campo gravitazionale un gas (atmosfera) non può trovarsi in equilibrio e si deve dissipare di continuo nello spazio.

PROBLEMI

1. Determinare la densità del gas contenuto in un cilindro di raggio R e di lunghezza l rotante attorno al suo asse con velocità angolare Ω (N è il numero di molecole contenute nel cilindro).

Soluzione. È stato detto al § 34 che la rotazione del corpo d'insieme è equivalente a un campo di energia potenziale $-{}^1/_2 m\Omega^2 r^2$ (r è la distanza dall'asse di rotazione). Pertanto la densità del gas è

$$n(r) = Ae^{m\Omega^2 r^2/2T}.$$

La normalizzazione dà

$$n(r) = \frac{Nm\Omega^2 e^{m\Omega^2 r^2/2T}}{2\pi Tl\,(e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1)}.$$

2. Determinare la distribuzione delle particelle secondo gli impulsi per un gas perfetto relativistico.

Soluzione. L'energia di una particella relativistica si esprime in funzione del suo impulso mediante $\varepsilon = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}$ (c è la velocità della luce). La distribuzione normalizzata secondo gli impulsi è

$$dN_{\mathbf{p}} = \frac{N}{V}\,\frac{\exp\left(-\dfrac{c\sqrt{m^2c^2+p^2}}{T}\right)}{2\left(\dfrac{T}{mc^2}\right)^2 K_1\left(\dfrac{mc^2}{T}\right) + \dfrac{T}{mc^2}K_0\left(\dfrac{mc^2}{T}\right)}\,\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{4\pi(mc)^3},$$

dove K_0 e K_1 sono le funzioni di MacDonald (funzione di Hankel dell'argomento immaginario). Per calcolare l'integrale di normalizzazione abbiamo utilizzato

le formule

$$\int_0^\infty e^{-z\,\mathrm{ch}\,t}\,\mathrm{sh}^2\,t\,dt = \frac{1}{z}K_1(z),$$

$$K_1'(z) = -\frac{1}{z}K_1(z) - K_0(z).$$

§ 39. *Urti delle molecole*

Le molecole di un gas contenuto in un recipiente muovendosi urtano contro le sue pareti. Calcoliamo il numero medio di urti delle molecole del gas contro un'unità di superficie della parete in un'unità di tempo.

Scegliamo un elemento di superficie della parete del recipiente ed introduciamo un sistema di coordinate con l'asse z diretto perpendicolarmente a questo elemento di superficie (che possiamo ora scrivere nella forma $dx\,dy$). Tra tutte le molecole del gas, raggiungeranno in unità di tempo la parete del recipiente, cioè verranno ad urtare contro di essa, solo quelle le cui coordinate z non sono maggiori della componente v_z della loro velocità lungo questo asse (che deve essere diretto ovviamente verso la parete e non in verso opposto).

Il numero $d\nu_{\mathbf{v}}$ di urti delle molecole in unità di tempo (riferito all'unità di superficie della parete), per cui le componenti della velocità sono comprese nei dati intervalli dv_x, dv_y, dv_z, si ottiene quindi moltiplicando la distribuzione (38,4) per il volume di un cilindro con base 1 cm² e di altezza pari a v_z. Otteniamo allora

$$d\nu_{\mathbf{v}} = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2T}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\,v_z\,dv_x\,dv_y\,dv_z \qquad (39,1)$$

Di qui è facile ricavare il numero totale ν di urti delle molecole del gas contro unità di superficie della parete del recipiente in unità di tempo. A tale scopo integriamo la (39,1) su tutte le velocità v_z comprese tra 0 e ∞, e su v_x e v_y da $-\infty$ a $+\infty$ (non occorre integrare su v_z da $-\infty$ a 0, poiché per $v_z < 0$ la molecola va in verso opposto alla parete e quindi non urta contro di essa). Abbiamo per risultato

$$\nu = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m T}} \qquad (39,2)$$

(la densità del gas è espressa in funzione della sua pressione secondo l'equazione di Clapeyron).

La formula (39,1) si può scrivere in coordinate sferiche nello spazio delle velocità, introducendo in luogo di v_x, v_y, v_z il modulo della

velocità v e gli angoli polari θ e φ che ne determinano la direzione. Se si prende l'asse z come asse polare, si ha $v_z = v \cos\theta$ e

$$d\nu_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) v^3 \operatorname{sen}\theta \cos\theta \, d\theta \, d\varphi \, dv. \qquad (39,3)$$

Consideriamo ora gli urti tra le molecole di un gas. È necessario a tale scopo determinare preventivamente la distribuzione delle molecole secondo le loro velocità (la velocità è intesa sempre come velocità del centro di massa), cioè velocità delle une rispetto alle altre. In questo caso, scegliamo una molecola qualsiasi del gas e consideriamo il movimento di tutte le altre molecole rispetto alla molecola scelta, cioè consideriamo per ogni molecola non la sua velocità assoluta v (rispetto alle pareti del recipiente), ma la velocita v' rispetto ad un'altra molecola. In altre parole, invece di avere a che fare con molecole isolate, consideriamo ogni volta il movimento relativo di una coppia di molecole, senza interessarci al movimento del loro centro di massa comune.

È noto dalla meccanica che l'energia del movimento relativo di due particelle (di masse m_1 ed m_2) è pari a $^1/_2\, m'v'^2$, dove $m' = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ è la loro «massa ridotta» e v' la velocità relativa. Pertanto la distribuzione delle molecole di un gas perfetto secondo le velocità relative ha la stessa forma che la distribuzione secondo le velocità assolute, ma in luogo di m vi figura la massa ridotta m'. Data l'identità di tutte le molecole, si ha $m' = m/2$ e si ottiene per il numero di molecole in unità di volume, aventi velocità rispetto alla data molecola che si trova tra v' e $v' + dv'$, la seguente espressione:

$$dN_{v'} = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv'^2}{4T}\right) v'^2 \, dv'. \qquad (39,4)$$

Gli urti tra le molecole possono essere accompagnati da diversi processi: deviazione (diffusione) di un angolo, disintegrazione in atomi, ecc. Si è soliti caratterizzare i processi dovuti agli urti con loro sezioni efficaci. Si chiama *sezione efficace* o sezione d'urto di un processo, che avviene per urto di una data particella con le altre, il rapporto tra la probabilità di questo urto in unità di tempo e la densità del flusso di particelle (si chiama densità del flusso una quantità di particelle corrispondenti, contenute in unità di volume, moltiplicata per la loro velocità). Quindi, il numero di urti (in unità di tempo) tra una data particella e le altre, accompagnati da un determinato processo con sezione d'urto σ, è

$$\nu' = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv'^2}{4T}} \sigma v'^3 \, dv'. \qquad (39,5)$$

Il numero totale di tali urti avvenuti in unità di tempo in tutto il volume è pari, evidentemente, a $\nu' N/2$.

PROBLEMI

1. Determinare il numero di urti delle molecole di un gas contro l'unità di superficie della parete in unità di tempo, in cui l'angolo tra il verso della velocità della molecola e la normale alla superficie è compreso tra θ e $\theta + d\theta$.
Soluzione.

$$d\nu_\theta = \frac{N}{V}\left(\frac{2T}{m\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta \, d\theta.$$

2. Determinare il numero di urti delle molecole di un gas contro l'unità di superficie della parete in unità di tempo, in cui il modulo della velocità è compreso tra v e $v + dv$.
Soluzione.

$$d\nu_v = \frac{N}{V}\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^3 \, dv.$$

3. Determinare l'energia cinetica totale E_{urt} delle molecole di un gas, urtanti contro l'unità di superfici della parete in unità di tempo.
Soluzione.

$$E_{\text{urt}} = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{2T^3}{m\pi}} = P\sqrt{\frac{2T}{m\pi}}.$$

4. Determinare il numero di urti tra una molecola e le altre in unità di tempo; le molecole sono considerate come sferette solide di raggio r.
Soluzione. La sezione d'urto tra le molecole è ora $\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$ (poiché l'urto avviene ogni volta che le molecole passano a una distanza minore di $2r$ le une dalle altre). Sostituendo questa espressione nella (39,5), troviamo

$$\nu = 16r^2\sqrt{\frac{\pi T}{m}}\frac{N}{V} = 16r^2\sqrt{\frac{\pi}{mT}}P.$$

§ 40. *Gas perfetto in non equilibrio*

Si può ricavare la distribuzione di Boltzmann con un altro metodo del tutto diverso partendo immediatamente dalla condizione di massimo dell'entropia del gas intero considerato come un sistema isolato. Questo metodo presenta di per sé un interesse essenziale in quanto permette di calcolare l'entropia del gas che si trova in uno stato macroscopico in non equilibrio.

Ogni stato macroscopico di un gas perfetto si può caratterizzare nel seguente modo. Ripartiamo tutti gli stati quantistici di una particella del gas in gruppi, ciascuno dei quali contiene stati vicini (dotati, in particolare, di energie vicine); sia il numero di stati in ciascuno dei gruppi che il numero di particelle sono assunti grandi. Enumeriamo questi gruppi di stati con i numeri $j = 1, 2, \ldots$; siano G_j il numero di stati nell'j-esimo gruppo e N_j il numero di particelle in questi stati. Allora l'insieme dei numeri N_j caraterizzerà completamente lo stato macroscopico del gas.

Il problema del calcolo dell'entropia del gas si riduce al problema della determinazione del peso statistico $\Delta\Gamma$ dello stato macroscopico

in esame, cioè del numero di procedimenti microscopici con cui questo stato può essere realizzato. Considerando ogni gruppo di N_j particelle come un sistema indipendente e indicando con $\Delta\Gamma_j$ il suo peso statistico, possiamo scrivere

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j. \tag{40,1}$$

Quindi, il problema si riduce al calcolo di $\Delta\Gamma_j$.

In statistica di Boltzmann i numeri di occupazione medi di tutti gli stati quantistici sono piccoli rispetto a 1. Questo significa che i numeri N_j di particelle devono essere piccoli rispetto ai numeri G_j di stati ($N_j \ll G_j$), ma sono, ovviamente, di per sé molto grandi. Come è stato precisato al § 37, il fatto che i numeri di occupazione medi siano piccoli permette di ritenere che tutte le particelle vengono distribuite nei diversi stati in modo assolutamente indipendente le une dalle altre. Collocando ciascuna delle N_j particelle in uno dei G_j stati, otteniamo in tutto $G_j^{N_j}$ distribuzioni possibili tra le quali vi sono, però, quelle identiche che differiscono solo per la permutazione delle particelle (tutte le particelle sono identiche). Il numero di permutazioni di N_j particelle è $N_j!$ e, di conseguenza, il peso statistico della distribuzione di N_j particelle in G_j stati è

$$\Delta\Gamma_j = G_j^{N_j}/N_j!. \tag{40,2}$$

L'entropia del gas si calcola come il logaritmo del peso statistico

$$S = \ln \Delta\Gamma = \sum \ln \Delta\Gamma_j.$$

Sostituendovi la (40,2), abbiamo

$$S = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!).$$

Tenendo conto che i numeri N_j sono grandi, usiamo per $\ln N_j!$ la formula approssimata [1])

$$\ln N! \approx N \ln (N/e) \tag{40,3}$$

ed otteniamo

$$S = \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j}. \tag{40,4}$$

Questa formula risolve il problema posto poiché determina l'entropia di un gas perfetto che si trova in uno stato macroscopico arbitra-

[1]) Per N grande si può approssimativamente sostituire la somma $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln N$ con l'integrale $\int_0^N \ln x \cdot dx$, da cui si ricava la (40,3).

rio determinato dall'insieme di numeri N_j. Riscriviamola introducendo i numeri medi $\bar{n}_j$ di particelle in ciascuno degli stati quantistici dell'j-esimo gruppo $\bar{n}_j = N_j/G_j$. Allora

$$S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}. \tag{40,5}$$

Se il movimento delle particelle è quasi-classico, si può passare in questa formula alla distribuzione delle particelle nello spazio delle fasi. Suddividiamo lo spazio delle fasi della particella in domini $\Delta p^{(j)}\ \Delta q^{(j)}$ ciascuno dei quali è piccolo, ma contiene un gran numero di particelle. I numeri di stati quantistici «corrispondenti» a questi domini sono

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta\tau^{(j)} \tag{40,6}$$

(r è il numero di gradi di libertà della particella), e scriviamo i numeri di particelle in questi stati nella forma $N_j = n\,(p,\ q)\ \Delta\tau^{(j)}$, dove $n\,(p,\ q)$ è la densità di distribuzione delle particelle nello spazio delle fasi. Sostituendo queste espressioni nella (40,5) e osservando poi che i domini $\Delta\tau^{(j)}$ sono piccoli ma il loro numero è grande, passiamo dalla sommatoria su j all'integrazione estesa a tutto lo spazio delle fasi della particella

$$S = \int n \ln \frac{e}{n}\, d\tau. \tag{40,7}$$

L'entropia in stato di equilibrio deve assumere un massimo (questa affermazione riferita a un gas perfetto è detta talvolta *teorema H di Boltzmann*). Mostriamo in che modo si può ricavare da questa condizione la funzione di distribuzione delle particelle del gas in equilibrio statistico. Il problema è di trovare $\bar{n}_j$ tali per cui la somma (40,5) assuma un massimo possibile tenendo conto delle condizioni supplementari

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j n_j = N,$$

$$\sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j G_j \bar{n}_j = E,$$

che esprimono la costanza del numero totale N di particelle e dell'energia totale E del gas. In accordo con il noto metodo dei fattori indeterminati di Lagrange, bisogna uguagliare a zero le derivate

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j}(S + \alpha N + \beta E) = 0, \tag{40,8}$$

dove α, β sono certe costanti. Derivando otteniamo

$$G_j(-\ln \bar{n}_j + \alpha + \beta\varepsilon_j) = 0,$$

da cui $\ln \bar{n}_j = \alpha + \beta\varepsilon_j$, ovvero

$$\bar{n}_j = \exp(\alpha + \beta\varepsilon_j).$$

Ma questa è la nota distribuzione di Boltzmann, dove le costanti α e β sono legate a T e μ mediante $\alpha = \mu/T$, $\beta = -1/T$[1]).

§ 41. *Energia libera di un gas perfetto di Boltzmann*

Utilizziamo la formula generale (31,3)

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \tag{41,1}$$

per calcolare l'energia libera di un gas perfetto regolato dalla statistica di Boltzmann.

Scrivendo l'energia E_n come somma delle energie ε_k, possiamo ridurre la sommatoria su tutti gli stati del gas a quella su tutti gli stati di una molecola. Ciascuno stato del gas è determinato dall'insieme N (N è il numero di molecole nel gas) di valori di ε_k che, nel caso di Boltzmann, si possono considerare tutti diversi (in ogni stato molecolare non piú di una molecola). Scrivendo $e^{-E_n/T}$ nella forma del prodotto dei fattori $e^{-\varepsilon_k/T}$ per ciascuna molecola e sommando indipendentemente su tutti gli stati di ciascuna molecola, otterremmo l'espressione

$$\left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\right)^N. \tag{41,2}$$

L'insieme dei valori possibili di ε_k per tutte le molecole del gas è lo stesso e pertanto sono le stesse le somme $\sum \exp(-\varepsilon_k/T)$.

Tuttavia è da tener conto della seguente circostanza. Tutti gli insiemi N dei diversi valori di ε_k, che si distinguono solo per la distribuzione delle molecole identiche del gas secondo i livelli di ε_k, corrispondono allo stesso stato quantistico del gas. Ma nella somma statistica della formula (41,1) si deve tener conto una sola volta di ciascuno degli stati [2]). Pertanto dobbiamo ancora dividere l'espressione (41,2) per il numero di permutazioni possibili di N molecole, cioè per $N!$[3]).

---

[1]) Questi valori di α e β si potevano prevedere: le equazioni (40,8) si possono scrivere nella forma della relazione tra i differenziali

$$dS + \alpha\, dN + \beta\, dE = 0,$$

che deve coincidere con l'espressione del differenziale dell'energia interna (per un dato volume) $dE = T\, dS + \mu\, dN$.

[2]) Vedi la nota alla pag. 110.

[3]) È importante che nella statistica di Boltzmann il ruolo dei termini contenenti ε_k identiche nella (41,2) è relativamente piccolo.

Quindi

$$\sum_n e^{-E_n/T} = \frac{1}{N!}\left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\right)^N. \tag{41,3}$$

Sostituendo questa espressione nella (41,1), otteniamo

$$F = -TN \ln \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} + T \ln N!$$

Poiché N è un numero molto grande, si può utilizzare per $\ln N!$ la formula (40,3). Come risultato otteniamo allora la seguente formula:

$$F = -NT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\right], \tag{41,4}$$

che permette di calcolare l'energia libera di un gas qualsiasi composto di particelle identiche e regolato dalla statistica di Boltzmann.

In statistica classica, la formula (41,4) deve essere scritta come segue:

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\varepsilon(p,\, q)/T}\, d\tau, \tag{41,5}$$

dove l'integrazione è estesa allo spazio delle fasi della molecola, e $d\tau$ è dato dalla (38,1).

§ 42. Equazioni di stato di un gas perfetto

È stato già detto al § 38 che il movimento di traslazione delle molecole è sempre quasi-classico e che si può scrivere l'energia della molecola nella forma

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon_k', \tag{42,1}$$

dove il primo termine è l'energia cinetica del suo movimento di traslazione e con ε_k' sono indicati i livelli di energia corrispondenti alla rotazione della molecola e al suo stato interno; ε_k' non dipende né dalle velocità né dalle coordinate del centro di massa della molecola (si suppone che non esista nessun campo esterno).

Dobbiamo ora sostituire alla somma sotto il segno di logaritmo nella (41,4) l'espressione

$$\sum_k \iint \exp\left(-\frac{\varepsilon_k(\mathbf{p})}{T}\right) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\, dV = V\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon_k'/T} \tag{42,2}$$

(l'integrazione in $dV = dx\,dy\,dz$ è estesa a tutto il volume V del gas). Per l'energia libera otteniamo

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T}\right]. \qquad (42,3)$$

È ovvio che la somma che qui figura non può essere calcolata in forma generale, senza qualche ipotesi sulle proprietà della molecola. È importante tuttavia che essa rappresenti una funzione della sola temperatura. Pertanto la dipendenza dell'energia libera dal volume è completamente determinata dalla formula (42,3), il che consente di ricavarne alcuni risultati generali importanti sulle proprietà del gas perfetto (che non si trova in un campo esterno).

Separando nella (42,3) un termine contenente il volume, scriviamo questa formula come segue:

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T), \qquad (42,4)$$

dove $f(T)$ è una certa funzione della temperatura.

Di qui ricaviamo la pressione del gas

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V},$$

ovvero

$$PV = NT. \qquad (42,5)$$

Abbiamo ottenuto cosí la nota equazione di stato del gas perfetto (*equazione di Clapeyron*). Se la temperatura è misurata in gradi, allora [1]

$$PV = NkT. \qquad (42,5a)$$

Se F è nota, si possono anche trovare le altre grandezze termodinamiche. Cosí, il potenziale termodinamico è

$$\Phi = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

Sostituendo V con P e T secondo la (42,5) (Φ deve essere espresso come funzione di P e T) e introducendo la nuova funzione della temperatura, $\chi(T) = f(T) - T \ln T$, otteniamo

$$\Phi = NT \ln P + N\chi(T). \qquad (42,6)$$

---

[1]) Per un grammomole del gas ($N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ è il numero di Avogadro) il prodotto $R = Nk$ è detto la *costante dei gas*

$$R = 8{,}314 \cdot 10^7 \text{ erg/grado}.$$

L'entropia è definita come

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T) \tag{42,7}$$

o in funzione di P e T

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -N \ln P - N\chi'(T). \tag{42,8}$$

Infine, l'energia è

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T). \tag{42,9}$$

Si vede che l'energia è una funzione solo della temperatura del gas (si può dire lo stesso della funzione termica $W = E + PV = E + NT$). Questo fatto è, tra l'altro, evidente a priori; poiché le molecole di un gas perfetto sono supposte non interagenti, la variazione della loro mutua distanza media al variare del volume generale del gas non puó incidere sulla sua energia.

Insieme a E e W, sono funzioni solo della temperatura anche i calori specifici $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ e $C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$. Nel seguito sarà piú conveniente utilizzare i calori specifici riferiti a una sola molecola; li indicheremo con le minuscole c

$$C_v = Nc_v, \qquad C_p = Nc_p. \tag{42,10}$$

Poiché per un gas perfetto si ha $W - E = NT$, la differenza $c_p - c_v$ ha un valore universale [1]

$$c_p - c_v = 1. \tag{42,11}$$

PROBLEMI

1. Calcolare il lavoro compiuto su un gas perfetto al variare isotermico del volume da V_1 a V_2 (o della pressione da P_1 a P_2).

Soluzione. Il lavoro richiesto R è pari alla variazione dell'energia libera del gas e, in accordo con la (42,4), abbiamo

$$R = F_2 - F_1 = NT \ln \frac{V_1}{V_2} = NT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

La quantità di calore assorbito nello stesso processo è

$$Q = T(S_2 - S_1) = NT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Questo ultimo segue, tra l'altro, immediatamente dal fatto che $R + Q$ è la variazione dell'energia uguale a zero per un gas perfetto soggetto al processo isotermico.

[1]) Si ricordi che poiché il calore specifico è la derivata dell'energia (quantità di calore) rispetto alla temperatura, passando alle unità ordinarie (gradi) bisogna eseguire nelle formule la sostituzione $C \to C/k$. Cosí, la formula (42,11) in unità usuali diventa $c_p - c_v = k$.

2. Due gas perfetti identici a temperatura T e a numeri N di particelle identici ma a pressioni diverse P_1 e P_2 si trovano in due recipienti. Poi i recipienti vengono riuniti; determinare la variazione dell'entropia.

Soluzione. Prima della riunione dei recipienti, l'entropia dei due gas, uguale alla somma delle loro entropie, è $S_0 = -N \ln P_1 P_2 - 2N\chi'(T)$. Dopo la riunione dei recipienti, la temperatura dei gas resta la stessa (come questo segue dalla legge di conservazione dell'energia dei due gas). Quanto alla pressione, essa è data dalla relazione

$$\frac{1}{P} = \frac{V_1+V_2}{2NT} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{P_1}+\frac{1}{P_2}\right).$$

L'entropia è ora

$$S = 2N \ln \frac{P_1+P_2}{2P_1P_2} - 2N\chi'(T).$$

Quindi, la variazione dell'entropia è

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1+P_2)^2}{4P_1P_2}.$$

3. Determinare l'energia di un gas perfetto contenuto in un recipiente cilindrico (di raggio R e di lunghezza l) che ruota attorno al suo asse con velocità angolare Ω.

Soluzione. Secondo il § 34, la rotazione è equivalente alla comparsa di un campo « centrifugo » esterno di energia potenziale $u = m\Omega^2 r^2/2$ (r è la distanza della particella dall'asse di rotazione).

In presenza di un campo esterno, nell'espressione integranda della (42,2) compare un fattore supplementare $e^{-u/T}$ e, di conseguenza, il volume V nell'argomento del logaritmo (42,3) va sostituito con l'integrale $\int e^{-u/T}\,dV$. Abbiamo quindi la seguente formula:

$$F = F_0 - NT \ln \frac{1}{V} \int e^{-u/T}\,dV,$$

dove F_0 è l'energia libera del gas in assenza di campo esterno.

Nel caso considerato, questa formula ci consente di ricavare l'energia libera (in un sistema di coordinate rotante)

$$F' = F_0 - NT \ln \frac{1}{\pi R^2 l} \int_0^l \int_0^R e^{m\Omega^2 r^2/2T} 2\pi r\,dr\,dz =$$

$$= F_0 - NT \ln \left[\frac{2T}{m\Omega^2 R^2}\left(e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1\right)\right].$$

Il momento angolare del gas è

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = -\frac{2NT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1-e^{-m\Omega^2R^2/2T}}.$$

L'energia in un sistema di coordinate rotante insieme al corpo è

$$E' = F' - T\frac{\partial F'}{\partial T} = E_0 - \frac{Nm\Omega^2R^2}{2\left(1-e^{-m\Omega^2R^2/2T}\right)} + NT,$$

e l'energia nel riferimento fisso (vedi la (26,5))

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2R^2}{2(1-e^{-m\Omega^2R^2/2T})} - NT$$

(E_0 è l'energia del gas in quiete).

§ 43. *Gas perfetto a calore specifico costante*

Nel seguito vedremo che in alcuni casi importanti il calore specifico del gas risulta (negli intervalli di temperatura piú o meno considerevoli) una grandezza costante indipendente dalla temperatura. Tenendone conto, calcoliamo qui in forma generale le grandezze termodinamiche di un tale gas.

Derivando l'espressione (42,9) dell'energia troviamo che la funzione $f(T)$ è legata al calore specifico c_v dalla $-Tf''(T) = c_v$. Integrando questa relazione, otteniamo

$$f(T) = -c_vT\ln T - \zeta T + \varepsilon_0,$$

dove ζ e ε_0 sono costanti. Sostituendo nella (42,4), otteniamo per l'energia libera la seguente espressione definitiva:

$$F = N\varepsilon_0 - NT\ln\frac{eV}{N} - Nc_vT\ln T - N\zeta T. \qquad (43,1)$$

La costante ζ si chiama *costante chimica* del gas. Per l'energia otteniamo

$$E = N\varepsilon_0 + Nc_vT, \qquad (43,2)$$

cioè una funzione lineare della temperatura.

Il potenziale termodinamico Φ del gas si ottiene aggiungendo alla (43,1) la grandezza $PV = NT$ e, inoltre, occorre ancora esprimere il volume del gas in funzione della pressione e della temperatura

$$\Phi = N\varepsilon_0 + NT\ln P - Nc_pT\ln T - N\zeta T. \qquad (43,3)$$

La funzione termica $W = E + PV$ è pari a

$$W = N\varepsilon_0 + Nc_pT. \qquad (43,4)$$

Infine, derivando le (43,1) e (43,3) rispetto alla temperatura, otteniamo l'entropia espressa, rispettivamente, in funzione di T e V oppure T e P

$$S = N\ln\frac{eV}{N} + Nc_v\ln T + (\zeta + c_v)N, \qquad (43,5)$$

$$S = -N\ln P + Nc_p\ln T + (\zeta + c_p)N. \qquad (43,6)$$

Da queste espressioni dell'entropia si può, in particolare, ottenere immediatamente la relazione tra il volume, la temperatura e la pressione del gas perfetto (a calore specifico costante) per la sua

espansione o compressione adiabatica (la cosiddetta *adiabatica di Poisson*). Poiché l'entropia resta costante in un processo adiabatico, dalla (43,6) abbiamo $-N \ln P + Nc_p \ln T =$ costante, da cui $T^{c_p}/P =$ costante, o utilizzando la (42,11)

$$T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \text{costante}, \tag{43,7}$$

dove γ sta ad indicare il rapporto costante

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}. \tag{43,8}$$

Utilizzando anche l'equazione di stato $PV = NT$, otteniamo la relazione tra T e V e tra P e V

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante}, \quad PV^{\gamma} = \text{costante}. \tag{43,9}$$

PROBLEMI

1. Due gas perfetti identici a pressione P e numero N di particelle identico, ma a temperature T_1 e T_2 diverse si trovano in due recipienti di volume V_1 e V_2. I recipienti vengono poi riuniti. Determinare la variazione dell'entropia.

Soluzione. Prima della riunione dei recipienti, l'entropia dei due gas (uguale alla somma delle loro entropie) era, in accordo con la (43,6), $S_0 = -2N \ln P + Nc_p \ln T_1T_2$ [1]). Dopo la riunificazione dei recipienti le temperature dei gas si eguagliano. La somma delle energie dei gas resta costante. Utilizzando l'espressione (43,2) dell'energia, otteniamo

$$T = {}^1/_2\,(T_1 + T_2)$$

(T è la temperatura eguagliata).

Riuniti i recipienti, il gas ha $2N$ particelle ed occupa il volume $V_1 + V_2 = N\,(T_1 + T_2)/P$. La sua pressione è pari ora a $2NT/(V_1 + V_2) = P$, cioè resta la stessa. L entropia in questo caso è

$$S = -2N \ln P + 2Nc_p \ln \frac{T_1+T_2}{2}.$$

La variazione dell'entropia è

$$\Delta S = S - S_0 = Nc_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}.$$

2. Calcolare il lavoro compiuto su un gas perfetto per compressione adiabatica.

Soluzione. In un processo adiabatico la quantità di calore è $Q = 0$, cosicché $R = E_2 - E_1$, dove $E_2 - E_1$ è la variazione dell'energia durante il processo. Secondo la (43,2) troviamo $R = Nc_v\,(T_2 - T_1)$, dove T_2 e T_1 sono le temperature del gas, rispettivamente, prima e dopo il processo; si può esprimere R in funzione del volume iniziale V_1 e di quello finale V_2 mediante la relazione (43,9)

$$R = Nc_vT_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right] = Nc_vT_2\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right].$$

[1]) Omettiamo ovunque i termini costanti nell'entropia e nell'energia che sono inessenziali per la soluzione del problema.

3. Calcolare la quantità di calore assorbita da un gas in un processo che avviene a volume costante (isocoro).

Soluzione. Poiché nel dato caso il lavoro è $R = 0$ si ha

$$Q = E_2 - E_1 = Nc_v (T_2 - T_1).$$

4. Calcolare il lavoro e la quantità di calore in un processo che avviene a pressione costante (isobarico).

Soluzione. A pressione costante si ha

$$R = -P (V_2 - V_1), \quad Q = W_2 - W_1,$$

da cui

$$R = N (T_1 - T_2), \quad Q = Nc_p (T_2 - T_1).$$

5. Calcolare il lavoro compiuto su un gas e la quantità di calore assorbita da questi per compressione da volume V_1 a volume V_2 in base all'equazione $PV^n = a$ (processo politropico).

Soluzione. Il lavoro è

$$R = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = \frac{a}{n-1} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Poiché la somma della quantità di calore e del lavoro è pari alla variazione totale dell'energia, abbiamo $Q = Nc_v (T_2 - T_1) - R$, e poiché $T = PV/N = (a/N) V^{1-n}$, si ha

$$Q = a \left(c_v + \frac{1}{1-n}\right) (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

6. Calcolare il lavoro compiuto su un gas perfetto e la quantità di calore assorbita da questi nel caso in cui il gas compie un processo ciclico (cioè dopo il processo torna allo stato iniziale) composto di due processi isocori e di due processi isobarici: il gas passa dallo stato a pressione e volume P_1, V_1 allo stato con P_1, V_2, poi allo stato con P_2, V_2, poi ancora allo stato con P_2, V_1 e, infine, allo stato P_1, V_1.

Soluzione. La variazione dell'energia in un processo ciclico è uguale a zero, in quanto lo stato iniziale coincide con quello finale. Pertanto il lavoro e la quantità di calore trasmessi per un tale processo sono uguali e di segno contrario ($R = -Q$). Per calcolare R nel caso considerato, osserviamo che nei processi isocori il lavoro è nullo e nei due processi isobarici è uguale, rispettivamente a $-P_1 (V_2 - V_1)$ e a $-P_2 (V_1 - V_2)$. Quindi

$$R = (V_2 - V_1) (P_2 - P_1).$$

7. Lo stesso problema per un processo ciclico composto di due processi isocori e due processi isotermici (gli stati successivi del gas hanno volume e temperatura: 1) V_1, T_1; 2) V_1, T_2; 3) V_2, T_2; 4) V_2, T_1; 5) V_1, T_1).

Soluzione.

$$R = (T_2 - T_1) N \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

8. Lo stesso problema per un ciclo composto di due processi isotermici e di due processi adiabatici (gli stati successivi hanno entropia, temperatura e pressione: 1) S_1, T_1, P_1; 2) S_1, T_2; 3) S_2, T_2, P_2; 4) S_2, T_1; 5) S_1, T_1, P_1).

Soluzione.

$$Q = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1) \left(N \ln \frac{P_1}{P_2} + Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}\right).$$

9. Lo stesso problema per un ciclo composto di due processi isobarici e di due processi isotermici (gli stati successivi: 1) P_1, T_1; 2) P_1, T_2; 3) P_2, T_2; 4) P_2, T_1; 5) P_1, T_1).

Soluzione. Il lavoro compiuto sul gas nei processi isobarici è pari (vedi il problema 4) a $N(T_1 - T_2)$ e $N(T_2 - T_1)$, e nei processi isotermici, $NT_2 \ln \frac{P_2}{P_1}$ e $NT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$. La loro somma è

$$R = N(T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

10. Lo stesso problema per un ciclo di due processi isobarici e di due processi adiabatici (gli stati successivi del gas sono: 1) P_1, S_1, T_1; 2) P_1, S_2; 3) P_2, S_2, T_2; 4) P_2, S_1; 5) P_1, S_1, T_1).

Soluzione. La temperatura del secondo stato è $T_2 (P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$ e del quarto, $T_1 (P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ (queste temperature si possono trovare a partire da T_1 e T_2 mediante le relazioni (43,7)). La quantità di calore trasmessa al gas nei processi adiabatici è uguale a zero, e nei processi isobarici (vedi il problema 4) è

$$Nc_p \left[T_2 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_1 \right] \quad \text{e} \quad Nc_p \left[T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_2 \right].$$

Quindi,

$$Q = Nc_v T_1 \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right] + Nc_v T_2 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right].$$

11. Lo stesso problema per un ciclo di due processi isocori e di due processi adiabatici (gli stati successivi sono: 1) V_1, S_1, T_1; 2) V_1, S_2; 3) V_2, S_2, T_2; 4) V_2, S_1; 5) V_1, S_1, T_1).

Soluzione. Utilizzando il risultato del problema 2, otteniamo

$$R = Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right] + Nc_v T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

12. Calcolare il lavoro massimo che si può ottenere riunendo due recipienti contenenti due gas perfetti identici che hanno la stessa temperatura T_0 e lo stesso numero N di particelle, ma volumi diversi V_1 e V_2.

Soluzione. Il lavoro massimo sarà compiuto se il processo è reversibile, cioè se l'entropia resta costante; in questo caso, il lavoro è pari alla differenza delle energie prima e dopo il processo (§ 19). Prima della riunione dei recipienti, l'entropia dei due gas, uguale alla somma delle loro entropie, era (in accordo con la (43,5))

$$S_0 = N \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + 2Nc_v \ln T_0.$$

Riuniti i recipienti, si ha un gas composto di $2N$ particelle, che occupa il volume $V_1 + V_2$ ad una determinata temperatura T. La sua entropia è

$$S = 2N \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T.$$

Dalla condizione $S_0 = S$ ricaviamo la temperatura T

$$T = T_0 \left[\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

L'energia dei due gas prima della riunione era $E_0 = 2Nc_vT_0$. Dopo la riunione $E = 2Nc_vT$. Pertanto il lavoro massimo è

$$R_{max} = E_0 - E = 2Nc_v(T_0 - T) = 2Nc_vT_0\left[1 - \left(\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\right].$$

13. Lo stesso problema se prima di essere riuniti i gas avevano la stessa pressione P_0 e le temperature diverse T_1 e T_2.

Soluzione. In modo analogo per il problema 12 troviamo

$$R_{max} = Nc_v\left\{T_1 + T_2 - 2^\gamma\sqrt{T_1T_2}\left[\frac{T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}\right\}.$$

14. Calcolare il lavoro minimo che si deve compiere su un gas perfetto per comprimerlo dalla pressione P_1 a quella P_2 e con temperatura costante pari alla temperatura dell'ambiente ($T = T_0$).

Soluzione. Secondo la (20,2), il lavoro minimo è $R_{min} = (E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) + P_0(V_2 - V_1)$, dove gli indici 1 e 2 stanno ad indicare le grandezze prima e dopo la compressione. Nel caso considerato l'energia E non varia (essendo costante la temperatura), cioè $E_2 - E_1 = 0$. Usando la (43,6), troviamo la variazione dell'entropia al variare della pressione da P_1 a P_2: $S_2 - S_1 = N\ln\frac{P_1}{P_2}$, e la variazione del volume è $V_2 - V_1 = NT_0\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$. Da cui ricaviamo

$$R_{min} = NT_0\left[\ln\frac{P_2}{P_1} + P_0\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)\right].$$

15. Calcolare il lavoro massimo che si può ottenere mediante un gas perfetto in un raffreddamento da temperatura T a temperatura dell'ambiente T_0, a volume costante.

Soluzione. Partendo dalla formula generale (20,3), troviamo

$$R_{max} = Nc_v(T - T_0) + Nc_vT_0\ln\frac{T_0}{T}.$$

16. Lo stesso problema per un gas che si raffredda da temperatura T a temperatura dell'ambiente T_0 e che al tempo stesso si espande in modo tale che la sua pressione varia da P a pressione dell'ambiente P_0.

Soluzione.

$$R_{max} = Nc_v(T - T_0) + NT_0\ln\frac{P}{P_0} + Nc_pT_0\ln\frac{T_0}{T} + N\left(T\frac{P_0}{P} - T_0\right).$$

17. Un gas a temperatura T_0 si riversa da un grande recipiente termoisolato a pressione costante in un altro recipiente termoisolato vuoto. Determinare la variazione della temperatura del gas in questo processo.

Soluzione. L'energia E del gas nel secondo recipiente è composta dell'energia E_0 che aveva nel grande recipiente e del lavoro compiuto sul gas per « cacciarlo » via. Poiché si può considerare stazionario lo stato del gas nel grande recipiente, otteniamo la condizione $W_0 = E$ (cfr. il § 18). Di qui la temperatura del gas nel secondo recipiente è

$$T = \gamma T_0.$$

§ 44. *Legge dell'equipartizione*

Prima di passare al calcolo dettagliato delle grandezze termodinamiche dei gas tenendo conto dei diversi effetti quantistici, conviene considerare lo stesso problema dal punto di vista della statistica classica pura. Nel seguito vedremo in quali casi e in che misura i risultati cosí ottenuti possono essere applicati ai gas reali.

Una molecola rappresenta una configurazione di atomi che compiono piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio, corrispondenti al minimo dell'energia potenziale di loro interazione. Questa ultima si scrive

$$u = \varepsilon_0 + \sum_{i,\,k=1}^{r_{\text{oscil}}} a_{ik} q_i q_k,$$

dove ε_0 è l'energia potenziale di interazione tra gli atomi nel caso in cui essi tutti si trovino in posizioni di equilibrio; il secondo termine invece è una funzione quadratica delle coordinate che determinano lo scostamento degli atomi dalle posizioni di equilibrio. Il numero r_{oscil} di coordinate in questa funzione è il numero di gradi di libertà oscillatori della molecola.

Questo ultimo può essere determinato dal numero n di atomi nella molecola. E precisamente, una molecola a n atomi ha in tutto $3n$ gradi di libertà, di cui tre corrispondono al moto traslatorio della molecola d'insieme e tre alla sua rotazione d'insieme. Se tutti gli atomi sono disposti su una retta (in particolare, molecola biatomica), vi sono in tutto due gradi di libertà rotatori. Quindi, una molecola a n atomi non lineare ha in tutto $3n - 6$ gradi di libertà oscillatori, e quella lineare $3n - 5$. Per $n = 1$, è ovvio che non esistono affatto gradi di libertà oscillatori, poiché tutti e tre i gradi di libertà dell'atomo corrispondono al moto traslatorio.

L'energia totale ε della molecola è la somma delle energie potenziale e cinetica. L'ultima è una funzione quadratica di tutti gli impulsi il cui numero è pari al numero totale $3n$ di gradi di libertà della molecola. Pertanto l'energia ε ha la forma $\varepsilon = \varepsilon_0 + f_{\text{II}}(p, q)$, dove $f_{\text{II}}(p, q)$ è una funzione quadratica di tutti gli impulsi e le coordinate; il numero totale di variabili in questa funzione è $l = 6n - 6$ (per molecola non lineare) o $l = 6n - 5$ (per molecola lineare); per un gas monoatomico $l = 3$, poiché le coordinate non figurano in generale nell'espressione dell'energia.

Sostituendo questa espressione dell'energia nella formula (41,5), abbiamo

$$F = -NT \ln \frac{e \cdot e^{-\varepsilon_0/T}}{N} \int e^{-f_{\text{II}}(p,\,q)/T}\, d\tau.$$

Per determinare la dipendenza dalla temperatura dell'integrale che qui figura, facciamo la sostituzione $p = p'\sqrt{T}$ e $q = q'\sqrt{T}$ per tutte le l

variabili da cui dipende la funzione $f_{II}(p, q)$. Poiché questa funzione è quadratica, si avrà

$$f_{II}(p, q) = Tf_{II}(p', q'),$$

e T nell'esponente dell'espressione integranda si elide. Trasformando invece i differenziali di queste variabili che figurano in $d\tau$, compare il fattore $T^{l/2}$ che si porta fuori dal segno di integrale. L'integrazione sulle coordinate oscillatorie è estesa a tutto il dominio dei loro valori, corrispondente alle oscillazioni degli atomi all'interno della molecola. Ma poiché la funzione integranda decresce rapidamente al crescere di q, si può estendere l'integrazione a tutto il dominio da $-\infty$ a $+\infty$, e lo stesso vale per gli impulsi. Il cambiamento di variabili eseguito non cambia allora i limiti di integrazione e tutto l'integrale sarà una certa costante indipendente dalla temperatura. Tenendo anche presente che l'integrazione sulle coordinate del centro di massa della molecola dà il volume V occupato dal gas, otteniamo infine la seguente espressione dell'energia libera:

$$F = -NT \ln \frac{AVe^{-\varepsilon_0/T}T^{l/2}}{N}$$

(A è una costante). Sviluppando il logaritmo, otteniamo esattamente un'espressione della forma (43,1) con calore specifico costante uguale a

$$c_v = \frac{l}{2}. \tag{44,1}$$

Il calore specifico $c_p = c_v + 1$ è rispettivamente

$$c_p = \frac{l+2}{2}. \tag{44,2}$$

Quindi, un gas perfetto propriamente classico deve possedere un calore specifico costante. La formula (44,1) consente allora di formulare la seguente regola: a ogni variabile nell'energia $\varepsilon(p, q)$ della molecola corrisponde in parti uguali 1/2 del calore specifico c_v del gas ($k/2$ in unità usuali) o, che è lo stesso, in parti uguali $T/2$ della sua energia. Questa regola si dice *legge dell'equipartizione*.

Tenendo presente che nell'energia $\varepsilon(p, q)$ entrano da soli gli impulsi corrispondenti ai gradi di libertà traslatori ed oscillatori, possiamo dire che ciascuno di questi gradi di libertà porta al calore specifico un contributo pari a 1/2. Ciascun grado di libertà oscillatorio dà all'energia $\varepsilon(p, q)$ due variabili (coordinata e impulso) e il suo contributo al calore specifico è pari a 1.

È facile trovare per il modello in esame in forma generale la distribuzione delle molecole del gas secondo le loro energie. Per comodità, conveniamo ora di misurare l'energia della molecola a partire dal valore ε_0, eliminiamo cioè questa costante dall'espressione dell'energia $\varepsilon(p, q)$. Consideriamo il volume dello spazio delle

fasi della molecola i cui punti corrispondono ai valori $\varepsilon(p, q)$ minori (o uguali) di un valore assegnato di ε. In altre parole, determiniamo l'integrale $\tau(\varepsilon) = \int d\tau$ esteso al dominio $\varepsilon(p, q) \leqslant \varepsilon$. In accordo con quanto detto sopra, $\varepsilon(p, q)$ è una funzione quadratica di l variabili. Al posto delle l grandezze p, q da cui dipende l'energia $\varepsilon(p, q)$, introduciamo le nuove variabili $p' = p/\sqrt{\varepsilon}$, $q' = q/\sqrt{\varepsilon}$. Allora la condizione $\varepsilon(p, q) \leqslant \varepsilon$ diventa

$$\varepsilon(p', q') \leqslant 1,$$

e $\int d\tau$ si trasforma in $\varepsilon^{l/2}\int d\tau'$. L'integrale $\int d\tau'$ non dipende evidentemente da ε, cosicché $\tau = \text{costante}\cdot\varepsilon^{l/2}$. Di qui

$$d\tau(\varepsilon) = \text{costante}\cdot\varepsilon^{\frac{l}{2}-1}\, d\varepsilon,$$

e la distribuzione delle probabilità per l'energia è

$$dw_\varepsilon = Ae^{-\frac{\varepsilon}{T}}\varepsilon^{\frac{l}{2}-1}\, d\varepsilon.$$

Determinando A dalla condizione di normalizzazione, otteniamo

$$dw_\varepsilon = \frac{1}{T^{l/2}\Gamma(l/2)}\, e^{-\frac{\varepsilon}{T}}\varepsilon^{\frac{l}{2}-1}\, d\varepsilon. \qquad (44,3)$$

PROBLEMA

Determinare il calore specifico di un gas perfetto nel caso ultrarelativistico (l'energia della particella è legata al suo impulso mediante $\varepsilon = cp$, c è la velocità della luce).

Soluzione. Secondo la (41,5) abbiamo

$$F = -NT\ln\frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty e^{-cp/T}4\pi p^2\, dp.$$

Integrando otteniamo

$$F = -NT\ln\frac{AVT^3}{N}$$

(A è una costante). Di qui ricaviamo il valore del calore specifico

$$c_v = 3$$

che è il doppio del calore specifico di un gas monoatomico non relativistico.

§ 45. *Gas perfetto monoatomico*

Il calcolo totale dell'energia libera (e con essa delle altre grandezze termodinamiche) di un gas perfetto rende indispensabile calcolare la somma statistica nell'argomento del logaritmo nella formula (42,3)

$$Z = \sum_k e^{-\varepsilon_k'/T}.$$

Qui ε'_k sono i livelli di energia dell'atomo o della molecola (l'energia cinetica del moto traslatorio della particella è esclusa). Eseguendo la sommatoria soltanto su tutti i diversi livelli di energia, bisogna tener presente che il livello può essere degenere e in questo caso il termine corrispondente deve entrare nella somma su tutti gli stati in numero uguale alla molteplicità di degenerazione. Indichiamo questa ultima con g_k; per questa ragione, la molteplicità di degenerazione del livello si chiama spesso suo *peso statistico*. Omettendo per brevità l'apice in ε'_k scriviamo la somma statistica che ci interessa nella forma

$$Z = \sum_k g_k e^{-\varepsilon_k/T}. \tag{45,1}$$

L'energia libera del gas è

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} Z\right]. \tag{45,2}$$

Passando allo studio dei gas monoatomici, facciamo la seguente importante osservazione. Al crescere della temperatura nel gas aumenta il numero di atomi che si trovano in stati eccitati, compresi gli stati dello spettro continuo, corrispondenti alla ionizzazione dell'atomo. A temperature non troppo alte il numero di atomi ionizzati nel gas è relativamente trascurabile. È importante però che il gas risulti praticamente completamente ionizzato già a temperature per cui T è dell'ordine di grandezza dell'energia di ionizzazione I_{ion} (e non solo per $T \gg I_{\text{ion}}$, vedi il § 104). Pertanto si può considerare un gas non ionizzato solo a temperature che soddisfino la condizione $T \ll I_{\text{ion}}$ [1]).

Come è noto, i termini atomici (a prescindere dalla loro struttura fina) sono disposti in modo tale che la distanza del livello fondamentale dal primo livello eccitato è confrontabile in grandezza con l'energia di ionizzazione. Quindi, a temperature $T \ll I_{\text{ion}}$ nel gas saranno praticamente assenti non solo atomi ionizzati, ma anche atomi eccitati, cosicché si può ritenere che tutti gli atomi si trovano nello stato fondamentale.

Consideriamo preliminarmente il caso piú semplice in cui gli atomi nello stato fondamentale non posseggono né momento orbitale né spin ($L = S = 0$); tali sono, per esempio, gli atomi dei gas nobili. In questo caso, il livello fondamentale non è degenere e la somma statistica si riduce a un solo termine $Z = \exp(-\varepsilon_0/T)$. Per i gas monoatomici si pone al solito $\varepsilon_0 = 0$, cioè l'energia si misura

---

[1]) Per i diversi atomi i valori della temperatura I_{ion}/k sono compresi tra $5 \cdot 10^{4\circ}$ (atomi dei metalli alcalini) e $28 \cdot 10^{4\circ}$ (elio).

a partire dal livello fondamentale dell'atomo; allora $Z = 1$. Sviluppando il logaritmo nella (45,2) in somma di piú termini, otteniamo per l'energia libera un'espressione della forma (43,1) con il calore specifico

$$c_v = \frac{3}{2} \tag{45,3}$$

e la costante chimica

$$\zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{45,4}$$

(*O. Sackur*, *H. Tetrode*, 1912).

Il valore del calore specifico ottenuto è interamente legato ai gradi di libertà traslatori dell'atomo: 1/2 per ogni grado di libertà; ricordiamo che il moto traslatorio delle particelle del gas è sempre quasi-classico. È ovvio che in queste condizioni (assenza nel gas di atomi eccitati) i «gradi di libertà elettronici» non incidono sulle grandezze termodinamiche [1]).

Le espressioni ottenute permettono di dedurre il criterio di applicabilità della statistica di Boltzmann. In questa statistica si suppongono piccoli i numeri

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \ll 1$$

(vedi la (37,1)). È sufficiente, ovviamente, richiedere che sia soddisfatta la condizione

$$e^{\mu/T} \ll 1.$$

Per il potenziale chimico $\mu = \Phi/N$ ricaviamo dalla (43,3) con i valori di c_v e ζ dalla (45,3-4) la seguente espressione:

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \tag{45,5}$$

---

[1]) La parte elettronica delle grandezze termodinamiche non può ovviamente essere considerata in nessuna condizione in modo classico. È da notare a questo proposito un fatto (che infatti abbiamo supposto tacitamente già prima) che in statistica classica gli atomi si devono considerare come particelle non dotate di struttura interna. L'impossibilità di applicazione ai fenomeni atomici interni della statistica basata sulla meccanica classica appare ancora una volta evidente dall'assurdità alla quale condurrebbe la sostituzione nelle formule classiche della distribuzione dell'energia di interazione tra gli elettroni e il nucleo dell'atomo. Questa ultima ha la forma $-a/r$, dove r è la distanza dell'elettrone dal nucleo, a una costante. Sostituendo otterremmo nella distribuzione il fattore $\exp(a/rT)$ che per $r = 0$ diventa infinito; questo significherebbe che in equilibrio termico tutti gli elettroni dovrebbero «cadere» sul nucleo.

Pertanto otteniamo il criterio

$$\frac{N}{V}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} \ll 1. \tag{45,6}$$

Questa condizione richiede che per una data temperatura il gas sia sufficientemente rarefatto. La sostituzione dei valori numerici rivela che, infatti, per tutti i gas atomici (o molecolari) questa condizione potrebbe essere violata solo per densità tali in cui diventa considerevole l'interazione tra le particelle e, di conseguenza, non si può piú considerare il gas come perfetto.

È opportuno dare la seguente interpretazione del criterio ottenuto. Poiché la maggior parte degli atomi godono di un'energia dell'ordine di T e, quindi, di impulso $\sim\sqrt{mT}$, si può dire che tutti gli atomi occupano nello spazio delle fasi un volume $\sim V\,(mT)^{3/2}$. A questo volume corrispondono $\sim V\,(mT)^{3/2}/\hbar^3$ degli stati quantistici. Nel caso di Boltzmann, questo numero deve essere grande rispetto al numero N di particelle, da cui si ottiene immediatamente la (45,6).

Facciamo infine la seguente osservazione. Le formule ottenute in questo paragrafo sono, a prima vista, in contrasto con il teorema di Nernst: non si annullano né l'entropia né il calore specifico per $T = 0$. Tuttavia bisogna tener presente che nelle condizioni in cui è stato enunciato il teorema di Nernst tutti i gas reali a temperature sufficientemente basse sono già condensati. Infatti, il teorema di Nernst richiede che l'entropia del corpo per un dato valore del suo volume si annulli per $T = 0$. Ma per $T \to 0$ la pressione del vapore saturo di tutte le sostanze tende verso lo zero cosicché una quantità finita di materia, per un volume dato finito, non può restare gassosa per $T \to 0$.

Se invece consideriamo un modello di gas composto di particelle mutuamente repulsive, il che è possibile in linea di principio, anche se un tale gas non sarà mai condensato, la statistica di Boltzmann cessa di essere valida per temperature sufficientemente basse; l'applicazione della statistica di Fermi o di Bose, invece, conduce, come vedremo piú avanti, a delle espressioni che soddisfano il teorema di Nernst.

§ 46. Gas monoatomico. Influenza del momento elettronico

Se nello stato fondamentale dell'atomo è diverso da zero uno dei momenti L o S, nel livello normale è assente, in generale, come prima la struttura fina. Infatti, l'assenza di struttura fina del livello normale è sempre legata all'uguaglianza a zero del momento orbitale L; lo spin S, invece, può anche essere diverso da zero (per esempio, gli atomi nei vapori dei metalli alcalini).

Il livello con spin S è $2S + 1$ volte degenere. La sola differenza dal caso considerato al paragrafo precedente è che la somma stati-

stica Z diventa uguale a $2S + 1$ (e non a 1), cosicché alla costante chimica (45,4) si associa la grandezza [1])

$$\zeta_S = \ln (2S + 1). \tag{46,1}$$

Se il termine fondamentale dell'atomo è dotato di struttura fina, bisogna tener conto che gli intervalli di questa struttura possono, in generale, essere confrontabili con T; pertanto nella somma statistica si deve tener conto di tutte le componenti della struttura fina del termine fondamentale.

Come è noto, le componenti della struttura fina si distinguono per i valori del momento angolare totale dell'atomo (essendo gli stessi il momento orbitale L e lo spin S). Indichiamo questi livelli misurati a partire da quello piú basso con ε_J. Ogni livello con J dato è $2J + 1$ volte degenere nelle direzioni del momento angolare totale [2]). Pertanto la somma statistica assume la forma

$$Z = \sum_J (2J + 1) e^{-\varepsilon_J/T}; \tag{46,2}$$

la sommatoria è estesa a tutti i valori possibili di J (per L e S dati). Otteniamo l'energia libera

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_J (2J + 1) e^{-\varepsilon_J/T} \right]. \tag{46,3}$$

Questa espressione si semplifica notevolmente in due casi limite. Supponiamo la temperatura cosí alta che T sia grande rispetto a tutti gli intervalli della struttura fina

$$T \gg \varepsilon_J.$$

Allora si può porre $e^{-\varepsilon_J/T} \approx 1$ e Z diventa semplicemente uguale al numero totale $(2S + 1)(2L + 1)$ di componenti della struttura fina. Nell'espressione dell'energia libera entrerà il vecchio calore specifico costante $c_v = {}^3/_2$ e alla costante chimica (45,4) si assocerà la grandezza

$$\zeta_{SL} = \ln (2S + 1)(2L + 1). \tag{46,4}$$

Le stesse espressioni per le grandezze termodinamiche (con altra ζ) si ottengono nel caso limite inverso in cui T è piccola rispetto

[1]) Scriviamo a titolo di informazione il potenziale chimico di un gas perfetto monoatomico con peso statistico g (molteplicità di degenerazione) dello stato fondamentale

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{gT^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \tag{46,1a}$$

Questa formula si riferisce sia al gas di Boltzmann composto di particelle elementari che al gas elettronico $g = 2$.

[2]) Supponiamo che nell'atomo si verifichi il cosiddetto legame di Russel — Saunders; vedi III, § 72.

agli intervalli della struttura fina [1]). In questo caso, nella somma (46,2) si possono omettere tutti i termini, tranne uno in cui $\varepsilon_J = 0$ (la piú bassa componente della struttura fina, cioè il livello fondamentale dell'atomo). Cosí, il termine supplementare rispetto alla (45,4) nella costante chimica risulta uguale a

$$\zeta_J = \ln (2J + 1), \tag{46,5}$$

dove J è il momento angolare totale dell'atomo nello stato fondamentale.

Quindi, in presenza della struttura fina del termine fondamentale dell'atomo il calore specifico del gas a temperature sufficientemente basse e sufficientemente alte ha un valore costante e nell'intervallo tra di esse dipende dalla temperatura passando per un massimo. Bisogna, tra l'altro, tener presente che per i gas di cui si può trattare qui (vapori dei metalli pesanti, ossigeno atomico, ecc.) è importante la sola regione delle alte temperature in cui il calore specifico del gas è già costante.

Abbiamo trascurato finora che l'atomo possa avere uno spin nucleare i diverso da zero. Come è noto, la presenza di spin nucleare conduce alla cosiddetta disintegrazione superfina dei livelli atomici. Gli intervalli di questa struttura sono trascurabili e si possono considerare piccoli rispetto a T per tutte le temperature in generale per cui il gas può esistere come tale [2]). Quindi, calcolando la somma statistica, si possono completamente trascurare le differenze tra le energie delle componenti del multipletto superfino e tener conto di questa disintegrazione come aumento della molteplicità di degenerazione di tutti i livelli (e anche della somma Z) di $2i + 1$ volte. Ne segue che nell'energia libera comparirà un termine «nucleare» complementare

$$F_{\text{nic}} = -NT \ln (2i + 1). \tag{46,6}$$

Questo termine non cambia il calore specifico del gas (l'energia corrispondente è $E_{\text{nuc}} = 0$) e conduce solo a una variazione dell'entropia di $S_{\text{nuc}} = N \ln (2i + 1)$, cioè alla variazione della costante chimica di $\zeta_{\text{nuc}} = \ln (2i + 1)$.

Essendo estremamente piccola l'interazione tra lo spin nucleare e lo strato elettronico, la parte «nucleare» delle grandezze termodinamiche non gioca al solito nessun ruolo nei diversi processi termici e

---

[1]) Indichiamo a titolo di esempio che le grandezze ε_J/k per le componenti del tripletto del termine fondamentale dell'atomo d ossigeno sono uguali a 230 e 320°, per il quintupletto del termine fondamentale dell'atomo di ferro esse assumono i valori da 600 a 1400°, per doppietto del termine fondamentale dell'atomo di cloro, 1300°.

[2]) Le temperature corrispondenti agli intervalli della struttura superfina dei diversi atomi sono comprese tra 0,1 e 1,4°.

quindi è assente nelle equazioni. Pertanto, come si usa fare, ometteremo questi termini; in altre parole, conveniamo di misurare l'entropia non dallo zero, ma a partire dal valore S_{nuc} determinato dagli spin nucleari.

§ 47. *Gas biatomico molecolare ad atomi diversi. Rotazione delle molecole*

Prima di passare al calcolo delle grandezze termodinamiche di un gas biatomico, indichiamo soprattutto che, come conviene considerare i gas monoatomici solo a temperature T piccole rispetto all'energia di ionizzazione, cosí si può considerare un gas biatomico in quanto tale solo a condizione che T sia piccola rispetto all'energia di dissociazione della molecola [1]). Questo fatto comporta che nella somma statistica bisogna tener conto solo del termine elettronico fondamentale della molecola.

Cominciamo a studiare un caso piú importante in cui la molecola del gas nel suo stato elettronico fondamentale non possiede né spin né momento orbitale di rotazione rispetto all'asse ($S = 0$, $\Lambda = 0$); un tale termine elettronico non è ovviamente dotato di struttura fina. Inoltre, bisogna distinguere il caso delle molecole composte di atomi diversi (compresi i diversi isotopi di uno stesso elemento) dal caso delle molecole composte di atomi identici; questo ultimo caso ha alcune particolarità specifiche. In questo paragrafo supporremo che la molecola sia composta di atomi diversi.

Il livello di energia di una molecola biatomica è costituito, in una certa approssimazione, di tre termini indipendenti: l'energia elettronica (di cui fa parte anche l'energia di interazione coulombiana tra i nuclei in loro posizione di equilibrio e che misureremo a partire dalla somma delle energie degli atomi dissociati), l'energia di rotazione e l'energia di oscillazione dei nuclei all'interno della molecola. Per il termine elettronico di singoletto questi livelli si possono scrivere nella forma (vedi III, § 82)

$$\varepsilon_{vK} = \varepsilon_0 + \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1). \tag{47,1}$$

Qui ε_0 è l'energia elettronica, $\hbar\omega$ il quanto di oscillazione, v il numero quantico di oscillazione, K il numero quantico di rotazione (il momento di rotazione della molecola), $I = m'r_0^2$ il momento d'inerzia della molecola ($m' = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ è la massa ridotta dei due atomi, r_0 il valore di equilibrio della distanza tra i nuclei).

---

[1]) Diamo a titolo di esempio le temperature I_{diss}/k per alcune molecole biatomiche: H_2 : 52.000°; N_2 : 113.000°; O_2 : 59.000°; Cl_2 : 29.000°; NO : 61.000°; CO : 98.000°.

Sostituendo l'espressione (47,1) nella somma statistica, questa ultima si separa, evidentemente, in tre fattori indipendenti

$$Z = e^{-\varepsilon_0/T} Z_{\text{rot}} Z_{\text{oscil}}, \tag{47,2}$$

dove le somme « rotatoria » e « oscillatoria » sono definite come segue:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2TI} K(K+1)\right], \tag{47,3}$$

$$Z_{\text{oscil}} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{T}\left(v+\frac{1}{2}\right)\right]; \tag{47,4}$$

il fattore $2K + 1$ nella Z_{rot} tiene conto della degenerazione dei livelli di rotazione nelle direzioni del momento di rotazione K. Ne segue che l'energia libera si scrive come somma di tre termini

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] + F_{\text{rot}} + F_{\text{oscil}} + N\varepsilon_0 \tag{47,5}$$

($m = m_1 + m_2$ è la massa della molecola). Il primo termine si può chiamare parte *traslatoria* F_{trasl} (poiché è legato ai gradi di libertà del moto traslatorio delle molecole), e

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln Z_{\text{rot}}, \quad F_{\text{oscil}} = -NT \ln Z_{\text{oscil}} \tag{47,6}$$

parti *rotatoria e oscillatoria*. La parte traslatoria si esprime sempre con una formula del tipo (43,1) con il calore specifico costante $c_{\text{trasl}} = 3/2$ e con la costante chimica

$$\zeta_{\text{trasl}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{47,7}$$

Il calore specifico totale del gas si scrive come somma di piú termini

$$c_v = c_{\text{trasl}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{oscil}}, \qquad c_p = c_{\text{trasl}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{oscil}} + 1, \tag{47,8}$$

ciascuno dei quali è legato all'eccitazione termica, rispettivamente, del moto traslatorio della molecola, della sua rotazione e delle oscillazioni degli atomi all'interno della molecola.

Occupiamoci del calcolo dell'energia libera rotatoria. Se la temperatura è cosí alta che

$$T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$$

(il «quanto rotatorio» $\hbar^2/2I$ è piccolo rispetto a T)[1]), allora nella somma (47,3) il ruolo principale è svolto dai termini contenenti grandi K. Ma per i grandi valori di K la rotazione della molecola è quasi-classica. Quindi, in questo caso, la somma statistica Z_{rot} può essere sostituita con l'integrale classico corrispondente

$$Z_{\text{rot}} = \int e^{-\varepsilon(\mathbf{M})/T}\, d\tau_{\text{rot}}, \tag{47,9}$$

dove ε (M) è l'espressione classica dell'energia cinetica di rotazione in funzione del momento di rotazione M. Introducendo un sistema di coordinate $\xi\eta\zeta$ solidale alla molecola e rotante con l'asse ζ attorno all'asse di rotazione della molecola e tenendo conto che una molecola biatomica ha due gradi di libertà rotatori e che il momento di rotazione di un sistema meccanico lineare è perpendicolare al suo asse, scriviamo

$$\varepsilon(\mathbf{M}) = \frac{1}{2I}\,(M_\xi^2 + M_\eta^2).$$

L'elemento $d\tau_{\text{rot}}$ è il prodotto dei differenziali $dM_\xi\, dM_\eta$ e dei differenziali corrispondenti delle «coordinate generalizzate» diviso per $(2\pi\hbar)^2$, cioè degli angoli infinitesimi di rotazione attorno agli assi ξ e η: $d\varphi_\xi\, d\varphi_\eta$[2]). Ma il prodotto di due angoli infinitesimi di rotazione attorno agli assi ξ e η non è altro che l'elemento dell'angolo solido do_ζ corrispondente alla direzione del terzo asse ζ; l'integrazione sull'angolo solido dà 4π. Quindi, abbiamo[3])

$$Z_{\text{rot}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \int\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2TI}\,(M_\xi^2 + M_\eta^2)\right] dM_\xi\, dM_\eta = \frac{2I}{\hbar^2}\, T.$$

Di qui l'energia libera è

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln T - NT \ln \frac{2I}{\hbar^2}. \tag{47,10}$$

---

[1]) Infatti questa condizione è sempre soddisfatta per tutti i gas, ad eccezione dei due isotopi dell'idrogeno. A titolo di esempio diamo i valori di $\hbar^2/2kI$ per alcune molecole: H_2 : 85,4°; D_2 : 43°; HD : 64°; N_2 : 2,9°; O_2 : 2,1°; Cl_2 : 0,36°; NO : 2,4°; HCl : 15,2°.

[2]) Occorre tener presente che questa scrittura è, in un certo senso, convenzionale, poiché $d\varphi_\xi$ e $d\varphi_\eta$ non sono differenziali totali di nessuna funzione della posizione degli assi.

[3]) Questo valore di Z_{rot} si può anche ottenere in un altro modo: considerando grandi i numeri K nella somma (47,3) e sostituendo la sommatoria con l'integrazione su K, troviamo

$$Z_{\text{rot}} \approx \int_0^\infty 2K \exp\left(-\frac{K^2\hbar^2}{2IT}\right) dK = \frac{2TI}{\hbar^2}.$$

Quindi, considerando temperature non troppo basse, la parte rotatoria del calore specifico risulta costante e pari a $c_{\text{rot}} = 1$, in accordo con i risultati generali dello studio classico al § 44 (1/2 per ogni grado di libertà rotatorio). La parte rotatoria della costante chimica è $\zeta_{\text{rot}} = \ln (2I/\hbar^2)$. Vedremo piú avanti che esiste una regione notevole di temperature in cui è soddisfatta la condizione $T \gg \hbar^2/2I$ e al tempo stesso sono assenti la parte oscillatoria dell'energia libera e con essa la parte oscillatoria del calore specifico. In questa regione il calore specifico di un gas biatomico è $c_v = c_{\text{trasl}} + c_{\text{rot}}$, cioè

$$c_v = \frac{5}{2}, \quad c_p = \frac{7}{2}, \tag{47,11}$$

e la costante chimica $\zeta = \zeta_{\text{trasl}} + \zeta_{\text{rot}}$ è

$$\zeta = \ln \left[\frac{2I}{\hbar^5} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \tag{47,12}$$

Nel caso limite inverso delle basse temperature

$$T \ll \hbar^2/2I$$

è sufficiente conservare i primi due termini della somma

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-\hbar^2/IT},$$

e, con la stessa approssimazione, otteniamo l'energia libera

$$F_{\text{rot}} = -3NTe^{-\hbar^2/IT} \tag{47,13}$$

Di qui l'entropia è

$$S_{\text{rot}} = \frac{3N\hbar^2}{IT} e^{-\hbar^2/IT} \left(1 + \frac{IT}{\hbar^2} \right) \tag{47,14}$$

e il calore specifico

$$C_{\text{rot}} = 3N \left(\frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\hbar^2/IT}. \tag{47,15}$$

Quindi, l'entropia e il calore specifico rotatori di un gas per $T \to 0$ si annullano in generale secondo una legge esponenziale. Alle basse temperature un gas biatomico si comporta quindi come gas monoatomico; sia il suo calore specifico che la costante chimica hanno gli stessi valori che avrebbe un gas monoatomico con particelle di massa m.

Nel caso generale di temperature arbitrarie, la somma Z_{rot} deve essere calcolata numericamente. Nella fig. 4 è rappresentata la curva

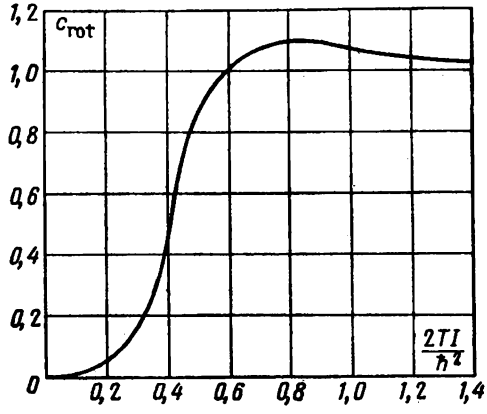

Fig. 4

di c_{rot} come funzione di $2TI/\hbar^2$. Il calore specifico rotatorio ha un massimo pari a 1,1 per $T = 0{,}81\ (\hbar^2/2I)$ e dopo averlo raggiunto si avvicina asintoticamente al valore classico 1[1]).

§ 48 *Gas biatomico molecolare ad atomi identici Rotazione delle molecole*

Le molecole biatomiche composte di atomi identici hanno delle particolarità specifiche, il che rende indispensabile modificare alcune formule ottenute al paragrafo precedente.

Prima di tutto soffermiamoci sul caso limite delle alte temperature che consente uno studio classico. Dato che i due nuclei sono identici, le due orientazioni opposte dell'asse della molecola (che si distinguono per una semplice permutazione dei nuclei) corrispondono ora a uno stesso stato fisico della molecola. Pertanto l'integrale statistico classico (47,9) deve essere diviso per 2. Questo fatto conduce a una variazione della costante chimica che diventa

$$\zeta_{rot} = \ln \frac{I}{\hbar^2}\,; \tag{48,1}$$

[1]) Si può ottenere lo sviluppo asintotico delle grandezze termodinamiche per grandi valori di $2TI/\hbar^2$. Per il calore specifico i primi due termini dello sviluppo sono

$$c_{rot} = 1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\hbar^2}{2TI}\right)^2.$$

Tuttavia è necessario tener presente che questo sviluppo dà un'insufficiente approssimazione per la funzione $c_{rot}(T)$.

ne segue che il fattore 2 scompare anche nell'argomento del logaritmo della somma $\zeta_{\text{trasl}} + \zeta_{\text{rot}}$ (47,12).

Si devono eseguire delle modifiche piú sostanziali a temperature che richiedono uno studio quantistico. Poiché tutto il problema presenta infatti interesse solo nell'applicazione ai due isotopi dell'idrogeno (H_2 e D_2), nel seguito terremo conto proprio di questi gas. Come è noto (vedi III, § 86), la condizione che i nuclei siano dotati di simmetria quantomeccanica fa sí che nel termine elettronico ${}^1\sum_g^+$ (il termine fondamentale della molecola d'idrogeno) i livelli di rotazione con valori pari e dispari di K hanno diverse molteplicità di degenerazione nucleare: i livelli con K pari (dispari) si realizzano solo per uno spin totale pari (dispari) dei due nuclei e hanno delle molteplicità di degenerazione relative

$$g_g = \frac{i}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i+1}{2i+1}$$

per uno spin semintero i dei nuclei, o

$$g_g = \frac{i+1}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i}{2i+1}$$

per i intero. Per l'idrogeno, le molecole che si trovano in stati con peso statistico nucleare maggiore si chiamano, secondo la terminologia usata, molecole di *ortoidrogeno*, e in stati con peso minore, molecole di *paraidrogeno*. Cosí, per le molecole di H_2 e D_2 abbiamo i seguenti valori dei pesi statistici:

$$H_2\,(i = {}^1/_2)\begin{cases}\text{orto} & g_u = {}^3/_4,\\ \text{para} & g_g = {}^1/_4,\end{cases} \qquad D_2\,(i = 1)\begin{cases}\text{orto} & g_g = {}^2/_3,\\ \text{para} & g_u = {}^1/_3.\end{cases}$$

L'indice g significa che la molecola ha uno spin totale nucleare pari (0 per H_2; 0, 2 per D_2) e i momenti di rotazione K pari; l'indice u indica gli spin totali nucleari dispari (1 per H_2 e D_2) e i valori dispari di K.

Le molecole a nuclei diversi hanno le stesse molteplicità di degenerazione nucleare di tutti i livelli di rotazione, e perciò se tenessimo conto di questa degenerazione avremmo una variazione della costante chimica di poca importanza; viceversa, questo conduce qui a una variazione della forma stessa della somma statistica che si deve ora scrivere nel seguente modo[1]):

$$Z_{\text{rot}} = g_g Z_g + g_u Z_u, \tag{48,2}$$

[1]) La normalizzazione qui adottata dei pesi statistici nucleari (tale che $g_g + g_u = 1$) significa che l'entropia è misurata a partire dal valore $\ln (2i+1)^2$ in accordo con la condizione accettata alla fine del § 46.

dove

$$Z_g = \sum_{K=0,\,2,\ldots} (2K+1)\exp\left[-\frac{\hbar^2}{2IT}K(K+1)\right],$$
$$Z_u = \sum_{K=1,\,3,\ldots} (2K+1)\exp\left[-\frac{\hbar^2}{2IT}K(K+1)\right]. \tag{48,3}$$

La variazione corrispondente dell'energia libera sarà

$$F_{\text{rot}} = -NT\ln(g_g Z_g + g_u Z_u); \tag{48,4}$$

cambieranno anche le altre grandezze termodinamiche. Ad alte temperature si ha

$$Z_g \approx Z_u \approx \frac{1}{2}Z_{\text{rot}} = \frac{TI}{\hbar^2},$$

cosicché si ottiene per l'energia libera, come doveva essere, la vecchia espressione classica.

Per $T \to 0$ la somma Z_g tende a uno, e Z_u tende esponenzialmente a zero; a basse temperature il gas si comporterà quindi come un gas monoatomico (il calore specifico $c_{\text{rot}} = 0$) alla cui costante chimica si deve aggiungere una parte nucleare pari a $\zeta_{\text{nuc}} = \ln g_g$.

Le formule scritte si riferiscono ovviamente a un gas che si trova in equilibrio termico completo. In un tale gas il rapporto tra il numero di molecole di paraidrogeno e il numero di molecole di ortoidrogeno è una funzione della temperatura che, in virtú della distribuzione di Boltzmann, è uguale a

$$x_{H_2} = \frac{N_{\text{orto-H}_2}}{N_{\text{para-H}_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g}, \quad \frac{1}{x_{D_2}} =$$
$$= \frac{N_{\text{orto-D}_2}}{N_{\text{para-D}_2}} = \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u}. \tag{48,5}$$

Al variare della temperatura da 0 a ∞ il rapporto x_{H_2} varia da 0 a 3, e il rapporto x_{D_2} da 0 a 1/2 (per $T = 0$ tutte le molecole si trovano ovviamente in uno stato con K minore, $K = 0$, il che corrisponde al para-H_2 o all'orto-D_2 puri).

È necessario però tener presente che la probabilità che lo spin nucleare totale cambi per urti tra le molecole è molto scarsa. Pertanto le molecole di orto- e paraidrogeno si comportano praticamente come diverse modificazioni dell'idrogeno che non si trasformano mutuamente[1]). Quindi, nella pratica si ha a che fare non con un gas in equilibrio, ma con una miscela in non equilibrio di orto- e paramodificazioni le cui quantità relative hanno un valore assegnato costan-

[1]) In assenza di catalizzatori speciali.

te[1]). L'energia libera di una tale miscela è pari alla somma delle energie libere delle due componenti.

In particolare, per $x = \infty$ (l'orto-H_2 o il para-D_2 puri) si ha

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln g_u Z_u.$$

A basse temperature ($\hbar^2/2IT \gg 1$) si può conservare in Z_u il solo primo termine della somma, cosicché si avrà $Z_u = 3 \exp(-\hbar^2/IT)$ e l'energia libera sarà

$$F_{\text{rot}} = N\frac{\hbar^2}{I} - NT \ln 3g_u.$$

Questo vuol dire che il gas si comporterà come un gas monoatomico ($c_{\text{rot}} = 0$), nella costante chimica comparirà il termine supplementare $\ln 3g_u$ e nell'energia il termine costante $N\hbar^2/I$ corrispondente all'energia di rotazione di tutte le molecole con $K = 1$.

§ 49. *Gas biatomico. Oscillazioni degli atomi*

La parte oscillatoria delle grandezze termodinamiche del gas diventa notevole rispetto a quella rotatoria a temperature piú alte, poiché gli intervalli della struttura oscillatoria dei termini sono grandi rispetto agli intervalli della struttura rotatoria[2]).

Assumeremo la temperatura grande ma in modo tale che siano eccitati soprattutto i livelli oscillatori non troppo alti. Allora le oscillazioni sono piccole (e quindi armoniche) e i livelli di energia sono determinati dall'usuale espressione $\hbar\omega\ (v + 1/2)$ utilizzata nella (47,4).

Il calcolo della somma statistica oscillatoria Z_{oscil} (47,4) è molto semplice. Data la convergenza molto rapida della serie, si può formalmente estendere la sommatoria sino a $v = \infty$. Conveniamo di misurare l'energia della molecola a partire dal livello oscillatorio piú basso ($v = 0$), cioè includiamo $\hbar\omega/2$ nella costante ε_0 nella (47,1).

In questo caso abbiamo

$$Z_{\text{oscil}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega v/T} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/T}},$$

da cui l'energia libera è

$$F_{\text{oscil}} = NT \ln (1 - e^{-\hbar\omega/T}), \qquad (49,1)$$

[1]) Per un gas ordinario che per lungo tempo si sia trovato alla temperatura ambiente questo rapporto vale $x_{H_2} = 3$, $x_{D_2} = 1/2$.

[2]) A titolo di esempio diamo i valori di $\hbar\omega/k$ per alcuni gas biatomici: H_2 : 6.100°; N_2 : 3.340°; O_2 : 2.230°; NO : 2.690°; HCl : 4.140°.

l'entropia

$$S_{\text{oscil}} = -N \ln (1 - e^{-\hbar\omega/T}) + \frac{N\hbar\omega}{T(e^{\hbar\omega/T}-1)}, \tag{49,2}$$

l'energia

$$E_{\text{oscil}} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1} \tag{49,3}$$

e il calore specifico

$$c_{\text{oscil}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T}-1)^2}. \tag{49,4}$$

Nella fig. 5 è rappresentata la curva di c_{oscil} in funzione di $T/\hbar\omega$.

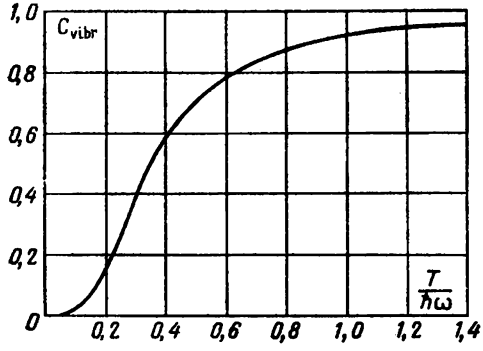

Fig. 5

Alle basse temperature ($\hbar\omega \gg T$) tutte queste grandezze tendono esponenzialmente a zero

$$F_{\text{oscil}} = -NTe^{-\hbar\omega/T}, \quad c_{\text{oscil}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 e^{-\hbar\omega/T}. \tag{49,5}$$

Ma alle alte temperature ($\hbar\omega \ll T$) abbiamo

$$F_{\text{oscil}} = -NT \ln T + NT \ln \hbar\omega - N\frac{\hbar\omega}{2}, \tag{49,6}$$

cui corrisponde il calore specifico costante $c_{\text{oscil}} = 1$[1]) e la costante chimica $\zeta_{\text{oscil}} = -\ln \hbar\omega$. Sommando ai valori (47,11) e (47,12), troviamo che alle temperature $T \gg \hbar\omega$ il calore specifico totale di un gas biatomico è[2])

$$c_v = \frac{7}{2}, \quad c_p = \frac{9}{2} \tag{49,7}$$

[1]) Di nuovo in accordo con i risultati classici al § 44.

[2]) Come si vede dalla fig. 5, in realtà c_{oscil} si avvicina al suo valore limite 1 già per $T \approx \hbar\omega$ (poiché per $T/\hbar\omega = 1$ si ha $c_{\text{oscil}} = 0{,}93$). La condizione di applicabilità delle espressioni classiche si può praticamente scrivere $T \gg \hbar\omega/3$.

e la costante chimica

$$\zeta = \ln\left[\frac{(2)\,I}{\omega\hbar^6}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\right]. \tag{49,8}$$

In questa formula il fattore (2) va omesso per le molecole ad atomi identici. I due primi termini dello sviluppo di E_{oscil} sono

$$E_{\text{oscil}} = NT - \frac{1}{2}N\hbar\omega. \tag{49,9}$$

La comparsa del termine costante $-N\hbar\omega/2$ è dovuta al fatto che l'energia si misura qui a partire dal livello quantistico inferiore (cioè dall'energia delle «oscillazioni nulle»), mentre l'energia classica dovrebbe essere misurata a partire dal minimo dell'energia potenziale.

L'espressione (49,6) dell'energia libera si può ovviamente ottenere in modo classico, poiché per $T \gg \hbar\omega$ sono essenziali i grandi numeri quantici v per i quali il moto è quasi-classico. L'energia classica delle piccole oscillazioni di frequenza ω ha la forma

$$\varepsilon_{\text{oscil}}(p, q) = \frac{p^2}{2m'} + \frac{m'\omega^2 q^2}{2}$$

(m' è la massa ridotta). Integrando questa espressione di ε, si ottiene il seguente valore dell'integrale statistico:

$$Z_{\text{oscil}} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_{\text{oscil}}/T}\,dp\,dq = \frac{T}{\hbar\omega}, \tag{49,10}$$

corrispondente alla (49,6)[1]) (data la convergenza rapida, si può integrare in dq nei limiti tra $-\infty$ e $+\infty$).

A temperature sufficientemente alte, quando sono eccitate le oscillazioni con grandi v, possono avere importanza gli effetti di anarmonicità delle oscillazioni e di interazione tra le oscillazioni e la rotazione della molecola (questi effetti sono, in linea di principio, dello stesso ordine di grandezza). Essendo v grande, la correzione corrispondente alle grandezze termodinamiche può essere determinata classicamente.

Consideriamo la molecola come sistema meccanico di due particelle interagenti secondo la legge $U(r)$ in un sistema di coordinate in cui si trova in quiete il loro centro di massa. L'energia (l'hamiltoniana) descrivente classicamente in modo esatto la rotazione e le oscillazioni del sistema è la somma dell'energia cinetica (come energia della particella con una massa ridotta) e dell'energia potenziale

---

[1]) Lo stesso valore si ottiene sostituendo la sommatoria su v con un'integrazione in dv.

$U(r)$. L'integrale statistico dopo un'integrazione sugli impulsi si riduce a un integrale sulle coordinate

$$\int e^{-U(r)/T}\, dV,$$

e dopo un'integrazione sugli angoli (in coordinate sferiche) resta l'integrale

$$\int_0^\infty e^{-U(r)/T} r^2\, dr.$$

L'approssimazione corrispondente alle oscillazioni armoniche indipendenti e alla rotazione della molecola si ottiene ponendo $U(r) = U_0 + 1/2\, m'\omega^2 (r - r_0)^2$ e sostituendo nell'integrazione il fattore variabile lentamente r^2 con r_0^2, dove r_0 è la distanza in equilibrio tra le due particelle; $U_0 = U(r_0)$. Per tener conto dell'anarmonicità delle oscillazioni e della loro interazione con la rotazione, scriviamo ora

$$U(r) = U_0 + \frac{m'\omega^2 r_0^2}{2} (\xi^2 - \alpha\xi^3 + \beta\xi^4) \qquad (49,11)$$

($\xi = (r/r_0) - 1$, α e β sono costanti[1]), e sviluppiamo poi tutta l'espressione integranda in serie di potenze di ξ portando in fattore l'espressione

$$\exp\left\{ -\frac{1}{T}\left(U_0 + \frac{1}{2} m'\omega^2 r_0^2 \xi^2\right)\right\}.$$

Bisogna conservare nello sviluppo i termini che danno dopo l'integrazione solo la potenza successiva alla potenza fondamentale della temperatura; l'integrazione in $d\xi$ si esegue nei limiti tra $-\infty$ e $+\infty$. Il termine nullo dello sviluppo dà il valore usuale dell'integrale statistico, e tutti gli altri danno la correzione richiesta. Omettendo calcoli intermedi, diamo il risultato finale per la correzione all'energia libera

$$F_{\text{anarm}} = -NT^2 \frac{1}{2I\omega^2}\left[1 + 3\alpha - \frac{3}{2}\beta + \frac{15}{8}\alpha^2\right]. \qquad (49,12)$$

Quindi, gli effetti dell'anarmonicità delle oscillazioni (e della loro interazione con la rotazione) conducono a una correzione all'energia libera, proporzionale al quadrato della temperatura. Ne segue che al calore specifico si aggiunge un termine proporzionale alla prima potenza della temperatura.

---

[1]) Queste costanti si possono esprimere mediante le costanti spettroscopiche della molecola (vedi III, § 82).

§ 50. *Gas biatomico Influenza del momento elettronico*

Alcune molecole (anche se poco numerose) posseggono nel loro stato elettronico fondamentale un momento orbitale o uno spin diverso da zero.

La presenza del momento orbitale Λ diverso da zero implica, come è noto, la doppia degenerazione del termine elettronico, corrispondente a due direzioni possibili del momento orbitale rispetto all'asse della molecola[1]). Questo fatto incide sulle grandezze termodinamiche del gas nel senso che, in seguito allo sdoppiamento della somma statistica, alla costante chimica si aggiunge la grandezza

$$\zeta_\Lambda = \ln 2. \tag{50,1}$$

La presenza dello spin S diverso da zero implica una disintegrazione in $2S + 1$ termini; tuttavia gli intervalli di questa struttura fina sono cosí trascurabili (per $\Lambda = 0$) che, calcolando le grandezze termodinamiche, si può sempre farne a meno. La presenza dello spin conduce solo a un aumento della molteplicità di degenerazione di tutti i livelli di $(2S + 1)$ volte e, rispettivamente, alla costante chimica si aggiunge la grandezza

$$\zeta_S = \ln (2S + 1). \tag{50,2}$$

La struttura fina che compare per $S \neq 0$, $\Lambda \neq 0$ richiede uno studio particolare. In questo caso, gli intervalli della struttura fina possono assumere valori di cui si deve tener conto calcolando le grandezze termodinamiche. Ricaviamo le formule per il caso di un termine elettronico di doppietto[2]). Ogni componente del doppietto elettronico ha una sua struttura oscillatoria e rotatoria i cui parametri per le due componenti si possono assumere uguali. Pertanto nella somma statistica (47,2) compare ancora un fattore

$$Z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T},$$

dove g_0, g_1 sono le molteplicità di degenerazione delle componenti del doppietto, Δ la distanza tra di esse. All'energia libera si aggiunge, rispettivamente, una parte «elettronica» pari a

$$F_{el} = -NT \ln (g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}) \tag{50,3}$$

---

[1]) A essere rigorosi, avviene una disintegrazione del termine in due livelli (il cosiddetto sdoppiamento Λ) la cui distanza è cosí piccola da poter essere trascurata qui completamente.

[2]) Questo caso avviene per NO; il termine elettronico fondamentale della molecola NO è il doppietto $\Pi_{1/2,\ 3/2}$ di larghezza (in gradi) $\Delta = 178°$. Le due componenti del doppietto sono due volte degeneri.

Un caso particolare si verifica per l'ossigeno. Il termine elettronico fondamentale della molecola O_2 è il tripletto molto stretto $^3\Sigma$ la cui larghezza si può trascurare. Ma per ragioni casuali, il termine successivo (eccitato) $^1\Delta$ (due volte degenere) si trova a distanza relativamente vicina, $\Delta = 11.300°$ e può essere eccitato ad alte temperature, il che influisce sulle grandezze termodinamiche

Scriviamo anche il calore specifico «elettronico» che va aggiunto alle altre parti del calore specifico

$$c_{el} = \frac{(\Delta/T)^2}{\left[1+\frac{g_0}{g_1}e^{\Delta/T}\right]\left[1+\frac{g_1}{g_0}e^{-\Delta/T}\right]} \tag{50,4}$$

Nei due limiti $T \to 0$ e $T \to \infty$, c_{el} si annulla ovviamente e per una determinata temperatura $T \sim \Delta$ ha un massimo.

PROBLEMA

Determinare la correzione all'energia libera dell'ossigeno, dovuta al primo termine elettronico eccitato della molecola O_2 (vedi la nota). La temperatura è grande rispetto al quanto oscillatorio, ma piccola rispetto alla distanza Δ tra il termine fondamentale $^3\Sigma$ e il termine eccitato $^1\Delta$.

Soluzione. La somma statistica è

$$Z = 3\frac{T}{\hbar\omega}\frac{TI}{\hbar^2} + 2e^{-\Delta/T}\frac{T}{\hbar\omega'}\frac{TI'}{\hbar^2},$$

dove il primo termine e il secondo rappresentano le somme statistiche per il termine fondamentale e quello eccitato e ciascuna delle quali è il prodotto dei fattori elettronico, oscillatorio e rotatorio. Pertanto la correzione richiesta all'energia libera è

$$F_{1\Delta} = -NT\ln\left(1+\frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2}e^{-\Delta/T}\right) \approx -NT\frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2}e^{-\Delta/T},$$

dove ω, r_0 e ω', r_0' sono le frequenze e le distanze di equilibrio tra i nuclei negli stati elettronici fondamentale e eccitato.

§ 51. *Gas poliatomico*

L'energia libera di un gas poliatomico, cosí come quella di un gas biatomico, si può rappresentare in forma di una somma di tre termini: traslatorio, rotatorio e oscillatorio. Il termine traslatorio è caratterizzato, come prima, dal calore specifico e dalla costante chimica che sono, rispettivamente,

$$c_{trasl} = \frac{3}{2}, \quad \zeta_{trasl} = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{51,1}$$

Poiché i momenti d'inerzia delle molecole poliatomiche sono grandi (e rispettivamente sono piccoli i loro quanti rotatori), si può considerare classicamente la loro rotazione[1]). Una molecola poliatomica ha tre gradi di libertà rotatori e, nel caso generale, tre momenti

[1]) Gli effetti di quantizzazione della rotazione si potrebbero osservare solo per il metano CH_4 in cui devono comparire a temperature vicine a 50° K (vedi il problema di questo paragrafo).

d'inerzia principali I_1, I_2, I_3; pertanto la sua energia cinetica di rotazione è

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{M_\xi^2}{2I_1} + \frac{M_\eta^2}{2I_2} + \frac{M_\zeta^2}{2I_3}, \tag{51,2}$$

dove ξ, η, ζ sono le coordinate di un sistema rotante i cui assi coincidono con gli assi d'inerzia principali della molecola (per il momento lasciamo in disparte il caso particolare delle molecole composte di atomi disposti su una retta). Questa espressione va sostituita nell'integrale statistico

$$Z_{\text{rot}} = \int' e^{-\varepsilon_{\text{rot}}/T} d\tau_{\text{rot}}, \tag{51,3}$$

dove

$$d\tau_{\text{rot}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} dM_\xi\, dM_\eta\, dM_\zeta\, d\varphi_\xi\, d\varphi_\eta\, d\varphi_\zeta,$$

e l'apice all'integrale significa, come al solito, che l'integrazione deve essere eseguita rispetto alle orientazioni della molecola che sono fisicamente differenti le une dalle altre.

Se la molecola è dotata di qualche asse di simmetria, le rotazioni attorno agli assi fanno coincidere la molecola con se stessa e si riducono alla permutazione di atomi identici. È chiaro che il numero di orientazioni della molecola fisicamente indistinguibili è pari al numero di diverse rotazioni possibili attorno agli assi di simmetria (compresa la trasformazione identica: la rotazione di 360°). Indicando questo numero con σ[1]), si può nella (51,3) integrare semplicemente su tutte le orientazioni, dividendo contemporaneamente l'espressione intera per σ.

Nel prodotto $d\varphi_\xi d\varphi_\eta d\varphi_\zeta$ di tre angoli di rotazione infinitesimi si può assumere $d\varphi_\xi d\varphi_\eta$ come l'elemento do_ζ di angolo solido per le direzioni dell'asse ζ. Si integra in do_ζ indipendentemente dall'integrazione sulle rotazioni $d\varphi_\zeta$ attorno all'asse ζ e si ottiene 4π. Integrando poi in $d\varphi_\zeta$, si ottiene ancora 2π. Integrando anche in $dM_\xi dM_\eta dM_\zeta$ (nei limiti da $-\infty$ a $+\infty$), otteniamo

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2}{\sigma(2\pi\hbar)^3}(2\pi T)^{3/2}(I_1 I_2 I_3)^{1/2} = \frac{(2T)^{3/2}(\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}.$$

Di qui l'energia libera è

$$F = -\frac{3}{2} NT \ln T - NT \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}. \tag{51,4}$$

---

[1]) Cosí, per H_2O (triangolo isoscele) $\sigma = 2$; per NH_3 (tetraedro regolare) $\sigma = 3$; per CH_4 (tetraedro) $\sigma = 12$; per C_6H_6 (esagono regolare) $\sigma = 12$.

Quindi, in accordo con il § 44, il calore specifico di rotazione è

$$c_{\text{rot}} = \frac{3}{2} \tag{51,5}$$

e la costante chimica

$$\zeta_{\text{rot}} = \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}. \tag{51,6}$$

Se la molecola ha tutti gli atomi disposti su una retta (molecola lineare), essa gode, come una molecola biatomica, solo di due gradi di libertà rotatori e di un momento d'inerzia I. Il calore specifico di rotazione e la costante chimica di rotazione, come per un gas biatomico, sono

$$c_{\text{rot}} = 1, \quad \zeta_{\text{rot}} = \ln \frac{2I}{\sigma \hbar^2}, \tag{51,7}$$

dove $\sigma = 1$ per una molecola asimmetrica (per esempio, NNO) e $\sigma = 2$ per una molecola simmetrica rispetto al suo punto di mezzo (per esempio, OCO).

Il termine oscillatorio dell'energia libera di un gas poliatomico si calcola come per un gas biatomico. La differenza è che una molecola poliatomica ha non uno ma piú gradi di libertà oscillatori. E precisamente, una molecola a n atomi (non lineare) ha evidentemente $r_{\text{oscil}} = 3n - 6$ gradi di libertà oscillatori; per una molecola ad n atomi lineare si ha $r_{\text{oscil}} = 3n - 5$ (vedi il § 44). Il numero di gradi di libertà oscillatori determina il numero delle cosiddette oscillazioni normali della molecola a ciascuna delle quali corrisponde una sua frequenza ω_α (l'indice α enumera le oscillazioni normali). È da tener presente che alcune tra le frequenze ω_α possono coincidere le une con le altre; in questi casi si parla di frequenze multiple.

In approssimazione armonica, quando cioè assumiamo le oscillazioni piccole (stiamo considerando solo tali temperature), tutte le oscillazioni normali sono indipendenti e l'energia di oscillazione è la somma delle energie di ciascuna oscillazione presa separatamente. Pertanto la somma statistica di oscillazione si separa in prodotto delle somme statistiche delle singole oscillazioni, e per l'energia libera F_{oscil} si ottiene una somma di espressioni del tipo (49,1)

$$F_{\text{oscil}} = NT \sum_\alpha \ln (1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T}). \tag{51,8}$$

Ciascuna frequenza entra in questa somma un numero di volte uguale alla sua molteplicità. Le somme di questo genere si ottengono rispettivamente per i termini oscillatori delle altre grandezze termodinamiche.

Nel caso limite classico ($T \gg \hbar\omega_\alpha$), ciascuna oscillazione normale dà un suo contributo al calore specifico, uguale a $c^{(\alpha)}_{\text{oscil}} = 1$; per

T maggiore del valore piú grande di $\hbar\omega_\alpha$ si avrebbe

$$c_{\text{oscil}} = r_{\text{oscil}}. \tag{51,9}$$

Tuttavia questo limite è in effetti irragiungibile, poiché le molecole poliatomiche si disintegrano al solito a temperature molto piú basse.

Le diverse frequenze ω_α di una molecola poliatomica sono distribuite al solito in un intervallo molto largo di valori. All'aumentare della temperatura le diverse oscillazioni normali si «inseriscono» nel calore specifico. Questo fatto fa sí che si possa assumere pressappoco costante il calore specifico dei gas poliatomici in intervalli di temperature sufficientemente larghi.

Ricordiamo la possibilità assai particolare di trasformazione delle oscillazioni in rotazione; ne fornisce un esempio la molecola di etano C_2H_6. Questa molecola è costruita da due gruppi CH_3 che sono separati da una distanza e mutuamente orientati in un determinato modo. Una delle oscillazioni normali della molecola rappresenta un'«oscillazione di torsione» per cui uno dei gruppi CH_3 ruota rispetto all'altro gruppo. All'aumentare dell'energia di oscillazioni la loro ampiezza cresce e, infine, a temperature sufficientemente alte le oscillazioni si trasformano in rotazione libera. In fin dei conti il contributo di questo grado di libertà al calore specifico, che per un'eccitazione completa delle oscillazioni vale pressappoco 1, comincia a diminuire a un aumentare ulteriore della temperatura per tendere asintoticamente ad un valore caratteristico della rotazione 1/2.

Indichiamo infine che se una molecola ha uno spin S diverso da zero (tali sono, per esempio, le molecole NO_2, ClO_2), alla costante chimica si associa la grandezza

$$\zeta_S = \ln (2S + 1). \tag{51,10}$$

PROBLEMA

Determinare la somma statistica di rotazione per il metano alle basse temperature.

Soluzione. Come è stato già detto nella nota alla pag. 171, a temperature sufficientemente basse la somma Z_{rot} per il metano deve essere calcolata in modo quantistico.

La molecola CH_4 a la forma di un tetraedro e si riferisce al tipo di trottola sferica, cosicché i suoi livelli di rotazione sono $\frac{\hbar^2}{2I} J (J + 1)$, dove I è il valore comune dei tre momenti d'inerzia principali, J il numero quantico di rotazione. Poiché lo spin del nucleo H è $i = 1/2$ e lo spin del nucleo dell'atomo di carbonio C^{12} è nullo, lo spin nucleare totale della molecola CH_4 può valere 0, 1, 2 (i pesi statistici nucleari corrispondenti sono 1, 3, 5; vedi III, § 105, problema 5). Ad ogni dato valore di J corrisponde un determinato numero di stati con diversi valori dello spin nucleare totale. Nella tabella che segue sono dati questi numeri

per i cinque primi valori di J:

spin nucleare:	0	1	2
$J = 0$	—	—	1
$J = 1$	—	1	—
$J = 2$	2	1	—
$J = 3$	—	2	1
$J = 4$	2	2	1

Il valore della somma Z_{rot} che si ottiene tenendo conto delle molteplicità totali di degenerazione nelle direzioni del momento di rotazione e dello spin nucleare lo dobbiamo ancora dividere per 16 se conveniamo di misurare l'entropia a partire dal valore $\ln (2i + 1)^4 = \ln 16$ (vedi la nota alla pag. 164). Otteniamo finalmente

$$Z_{rot} = \frac{5}{16} + \frac{9}{16} e^{-\frac{\hbar^2}{IT}} + \frac{25}{16} e^{-3\frac{\hbar^2}{IT}} + \frac{77}{16} e^{-6\frac{\hbar^2}{IT}} + \frac{117}{16} e^{-10\frac{\hbar^2}{IT}} + \ldots$$

§ 52. *Magnetismo dei gas*

Un corpo collocato in un campo magnetico esterno **H** è caratterizzato ancora da una grandezza macroscopica: dal momento magnetico $\mathfrak{M}$ acquisito dal corpo nel campo. Per un gas perfetto questo momento è $\mathfrak{M} = N\overline{\mathfrak{m}}$ (dove $\overline{\mathfrak{m}}$ è il momento magnetico medio di una particella: atomo o molecola), cosicché per calcolarlo è sufficiente studiare il comportamento nel campo magnetico soltanto di singole particelle del gas. Sottolineiamo anche che, essendo piccole la magnetizzazione di un mezzo rarefatto, gas, e la sua densità, si può trascurare l'influenza del mezzo sul campo, cioè assumere che il campo agente su ogni particella coincida con il campo esterno **H**.

La variazione dell'operatore di Hamilton del gas per una piccola variazione $\delta\mathbf{H}$ del campo esterno è $\delta\hat{H} = -\hat{\mathfrak{M}}\,\delta\mathbf{H}$, dove $\hat{\mathfrak{M}}$ è l'operatore del suo momento magnetico[1]). In accordo con la formula (15,11) (cfr. anche la (11,4)), in cui si deve intendere qui con il parametro esterno λ il campo **H**, abbiamo

$$\mathfrak{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}}\right)_{T,V,N}. \qquad (52,1)$$

---

[1]) In meccanica classica la piccola variazione della lagrangiana di un sistema di particelle per una variazione $\delta\mathbf{H}$ del campo è $\delta L = \mathfrak{M}(q, \dot{q})\,\delta\mathbf{H}$, dove $\mathfrak{M}(q, \dot{q})$ è il momento magnetico del sistema in funzione delle sue variabili dinamiche: coordinate e velocità (vedi II, la (45,3)). Quanto alla variazione dell'hamiltoniana (per le date coordinate q e gli impulsi p), essa differisce da δL solo per il segno (vedi I, la (40,7)); $\delta H = -\mathfrak{M}(q, p)\,\delta\mathbf{H}$. Ne segue che in meccanica quantistica un espressione analoga è valida per la variazione dell'operatore di Hamilton, dove $\hat{\mathfrak{M}}$ è l'operatore del momento magnetico espresso in funzione delle coordinate e degli impulsi delle particelle (e dei loro spin).

Per calcolare l'energia libera di un gas in un campo magnetico, occorre preventivamente determinare le correzioni causate da questo campo ai livelli di energia delle particelle del gas; assumeremo dapprima che il gas sia monoatomico. L'operatore di Hamilton dell'atomo in un campo magnetico è

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mathfrak{m}}\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a [\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2, \tag{52,2}$$

dove $\hat{H}_0$ è l'operatore di Hamilton dell'atomo in assenza di campo, e ed m sono la carica e la massa dell'elettrone, $\mathbf{r}_a$ le coordinate degli elettroni (la somma è estesa a tutti gli elettroni), $\hat{\mathfrak{m}} = -\beta(2\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}})$ l'operatore del momento magnetico «proprio» dell'atomo ($\hat{\mathbf{S}}$ e $\hat{\mathbf{L}}$ sono gli operatori del suo spin e del momento orbitale), $\beta = |e|\hbar/2mc$ il magnetone di Bohr (vedi III, § 113). Assumendo il secondo termine e il terzo nella (52,2) come piccola perturbazione rispetto a $\hat{H}_0$, determiniamo la correzione ai livelli di energia con un'approssimazione sino alle grandezze del secondo ordine rispetto al campo. Questa correzione ha la forma

$$\Delta\varepsilon_k \equiv \varepsilon_k - \varepsilon_k^{(0)} = -A_k H - \frac{1}{2} B_k H^2, \tag{52,3}$$

dove

$$A_k = (\mathfrak{m}_z)_{kk}, \tag{52,4}$$

$$B_k = 2 \sum_{k'}{}' \frac{|(\mathfrak{m}_z)_{kk'}|^2}{\varepsilon_{k'}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}} - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_a (x_a^2 + y_a^2)_{kk}, \tag{52,5}$$

dove l'asse z è orientato nella direzione di $\mathbf{H}$; il primo termine nella (52,5) compare nel secondo ordine della teoria delle perturbazioni rispetto al termine lineare in $\mathbf{H}$ della (52,2) e il secondo termine compare nel primo ordine rispetto al termine quadratico nell'operatore di Hamilton.

Calcolando l'energia libera, assumeremo la temperatura del gas non troppo bassa; si suppone che le correzioni siano $\Delta\varepsilon_k \ll T$. Allora si può sviluppare la somma statistica in serie di potenze di H. Con un'approssimazione sino ai termini quadratici, abbiamo

$$Z \equiv \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} = \sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T} \left[1 + \frac{A_k H}{T} + \frac{A_k^2 H^2}{2T^2} + \frac{B_k H^2}{2T}\right].$$

La sommatoria su k include, in particolare, la media sulle direzioni del momento magnetico proprio dell'atomo $\mathfrak{m}$ (dal quale i livelli

imperturbati non dipendono); è evidente da considerazioni di simmetria che in questo caso il valore medio $\overline{A}$ si annulla, cosicché resta

$$Z=\left[1+\frac{H^2}{2T}\left(\frac{\overline{A^2}}{T}+\overline{B}\right)\right]\sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T},$$

dove il trattino significa la media sulla distribuzione di Boltzmann (imperturbata dal campo). Sostituendo questa espressione nella (41,4) e derivando poi l'energia libera rispetto ad $\mathbf{H}$, otteniamo il momento magnetico nella forma $\mathfrak{M} = N\chi\mathbf{H}$, dove

$$\chi=\frac{1}{T}\overline{A^2}+\overline{B} \tag{52,6}$$

è la suscettività magnetica molecolare del gas (*J. H. Van Vleck*, 1927). Consideriamo qualche caso particolare.

Supporremo che la temperatura T sia piccola rispetto all'intervallo tra il livello fondamentale e un livello già eccitato che gli è piú vicino (tra questi livelli figurano anche le componenti della struttura fina del termine fondamentale). In questo caso si può ritenere che il contributo ai valori medi $\overline{A}^2$ e $\overline{B}$ è dato solo dallo stato fondamentale ($k = 0$) dell'atomo.

Nel caso piú semplice in cui l'atomo (nello stato fondamentale) non ha né spin né momento orbitale (tali sono gli atomi dei gas nobili), sono anche nulli tutti gli elementi di matrice del momento magnetico proprio dell'atomo. Allora $A_0 = 0$, e in B_0 è diverso da zero solo il secondo termine. Data la simmetria sferica della funzione d'onda di uno stato con $L = S = 0$, gli elementi di matrice diagonali (cioè i valori medi rispetto allo stato dell'atomo) sono $(x_a^2)_{00} = (y_a^2)_{00} = (r_a^2)_{00}/3$. Come risultato troviamo che

$$\chi=-\frac{e^2}{6mc^2}\sum_a (r_a^2)_{00}, \tag{52,7}$$

cioè che il gas è diamagnetico con una suscettività indipendente dalla temperatura (*P. Langevin*, 1905)[1].

---

[1]) Sottolineiamo che questo diamagnetismo (di cui si è già parlato nel III, § 113) ha un'origine quantistica: anche se la costante quantistica $\hbar$ non figura esplicitamente nella (52,7), in realtà, essa determina le « dimensioni » dell'atomo. Osserviamo a questo proposito che in statistica classica le proprietà magnetiche macroscopiche della materia, in generale, non compaiono. Infatti, in meccanica classica l'hamiltoniana di un sistema in un campo magnetico differisce da quella in assenza di campo solo sostituendo gli impulsi $\mathbf{p}$ delle particelle con le differenze $\mathbf{P} - e\mathbf{A}(\mathbf{r})/c$, dove $\mathbf{P}$ sono gli impulsi generalizzati, e $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ è il potenziale vettore del campo. Nell'integrale statistico l'integrazione è estesa a tutti gli impulsi $\mathbf{P}$ (e alle coordinate $\mathbf{r}$). Cambiando le variabili (passando cioè dall'integrazione su $\mathbf{P}$ a quella su $\mathbf{p} = \mathbf{P} - e\mathbf{A}/c$) troviamo che il campo magnetico si elide in generale dalla somma statistica e, quindi, da tutte le grandezze termodinamiche.

Se invece il momento magnetico proprio dell'atomo è diverso da zero, allora $A_0 \neq 0$ e (per l'ipotesi relativa alla temperatura) il primo termine nella (52,6) è grande rispetto al secondo. Calcolando in accordo con la definizione (52,4), otteniamo

$$A_0 = -\beta g M_J, \quad g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)},$$

dove g è il fattore di Landé, M_J la proiezione del momento totale J dell'atomo (vedi III, § 113). La media nella (52,6) si riduce a quella sui valori di M_J. Osservando che

$$\overline{M_J^2} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J=-J}^{J} M_J^2 = \frac{1}{3} J(J+1),$$

otteniamo

$$\chi = \frac{\beta^2 g^2}{3T} J(J+1). \tag{52,8}$$

Quindi, il gas è paramagnetico con una suscettività regolata dalla legge di Curie: inversamente proporzionale alla temperatura (*P. Langevin*, 1905) [1]).

Se il momento orbitale e lo spin dell'atomo sono diversi da zero, ma di grandezza uguale ($L = S \neq 0$) e formano il momento totale $J = 0$, gli elementi di matrice diagonali del momento magnetico proprio sono nulli, mentre gli elementi di matrice non diagonali (per le transizioni $L, S, J \to L, S, J \pm 1$ all'interno di un multipletto) sono diversi da zero. In questo caso $A_0 = 0$, e in B_0 della (52,5) il secondo termine (diamagnetico) è piccolo rispetto al primo nei cui denominatori figurano gli intervalli relativamente piccoli della struttura fina del termine fondamentale. Allora $B_0 > 0$: per il livello fondamentale in ogni termine della somma su k' è positivo sia il numeratore che il denominatore. In questo caso il gas è quindi paramagnetico con una suscettività indipendente dalla temperatura $\chi = B_0$ (*J. H. Van Vleck*, 1928)[2]).

Analogamente si calcola la suscettività magnetica dei gas molecolari. A temperature normali la rotazione delle molecole è classica.

---

[1]) La formula (52,8) si può applicare non soltanto ai gas, ma anche a corpi condensati in cui i momenti magnetici degli atomi si possono considerare, per ragioni piú disparate, « liberi ». Questo si riferisce, ad esempio, al magnetismo degli elementi delle terre rare in sali solidi e in soluzioni. Il paramagnetismo di questi ioni è dovuto allo strato $4f$ non occupato. Questi elettroni che si trovano relativamente a grande profondità sono difesi dall'influenza degli atomi vicini da uno schermo costituito da elettroni piú esterni, cosicché gli ioni si possono comportare dal punto di vista magnetico come atomi di un gas rarefatto.

[2]) Un caso simile si verifica per gli ioni Eu^{+++} nei sali dell'europio (cfr. la nota precedente).

Pertanto gli elementi di matrice del momento magnetico si possono calcolare prima a nuclei fissati e poi prendere la media secondo le orientazioni della molecola come se essa rappresentasse un dipolo magnetico rigido classico (vedi problemi) [1]).

PROBLEMI

1. Determinare la suscettività magnetica di un gas monoatomico nel caso in cui gli intervalli della struttura fina del termine fondamentale siano piccoli rispetto a T.

Soluzione. La media va presa nella (52,6) su tutte le componenti del multipletto fondamentale dell'atomo; i fattori di Boltzmann $\exp(-\varepsilon_k^{(0)}/T)$ per tutte le componenti si possono considerare uguali. Allora

$$\overline{A^2} = \overline{|\langle JM_J | \mathfrak{m}_z | JM_J \rangle|^2},$$

dove la media è presa su tutti i valori di J e M_J (per i valori dati di S e L). Il risultato di questa operazione non dipende dal fatto che la media si prenda prima o dopo l'addizione di S e L in J; in altre parole, si può anche calcolarlo come segue:

$$\overline{A^2} = \overline{|\langle M_L M_S | \mathfrak{m}_z | M_L M_S \rangle|^2}$$

con le medie indipendenti su M_L e M_S. Osservando che

$$\overline{M_S M_L} = \overline{M}_S \overline{M}_L = 0, \quad \overline{M_S^2} = \frac{1}{3} S(S+1), \quad \overline{M_L^2} = \frac{1}{3} L(L+1),$$

otteniamo

$$\overline{A^2} = \beta^2 [4S(S+1) + L(L+1)].$$

Nell'espressione $\overline{B}$ (52,5) si può trascurare il secondo termine; il primo termine (che potrebbe essere grande essendo piccoli i suoi denominatori, gli intervalli del multipletto) si annulla quando si prende la media sulle componenti del multipletto; nella somma

$$\sum{}' \frac{|\langle JM_J | \mathfrak{m}_z | J'M'_J \rangle|^2}{\varepsilon_{J'}^{(0)} - \varepsilon_J^{(0)}},$$

che ora è estesa a tutti i numeri J, J', M_J, M'_J, si elidono i termini che differiscono per permutazione tra J e J'. La suscettività è quindi

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} [4S(S+1) + L(L+1)].$$

2. Determinare la suscettività magnetica di un gas biatomico nel caso in cui gli intervalli della struttura fina del termine elettronico fondamentale della molecola siano grandi rispetto a T [2]).

Soluzione. È sufficiente considerare solo il livello fondamentale della molecola: la componente inferiore del multipletto fondamentale. Il valore

[1]) Il momento magnetico causato dal moto dei nuclei è molto piccolo rispetto al momento elettronico, cosicché si può sempre trascurarlo.

[2]) A temperature normali gli intervalli di multipletto sono a priori grandi rispetto agli intervalli tra i livelli della struttura rotatoria, cosicché il termine molecolare si riferisce al tipo di legame a (vedi III, § 83).

medio del momento magnetico della molecola nello stato con le proiezioni Λ e Σ del momento orbitale e dello spin sull'asse della molecola è

$$\langle \Lambda\Sigma \mid \mathbf{m} \mid \Lambda\Sigma \rangle = -\beta \mathbf{n} (\Lambda + 2\Sigma),$$

dove $\mathbf{n}$ è il versore lungo l'asse della molecola. Per la rotazione classica $\overline{n_z^2} = 1/3$ e la suscettività magnetica è

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} (\Lambda + 2\Sigma)^2.$$

3. Lo stesso problema per il caso in cui gli intervalli della struttura fina siano piccoli rispetto a T (il termine molecolare si riferisce al tipo b).

Soluzione. La media va presa su tutte le componenti del multipletto. Gli elementi di matrice diagonali della proiezione z del momento magnetico per Λ e la proiezione z dello spin M_S dati sono

$$\langle \Lambda M_S \mid \mathbf{m}_z \mid \Lambda M_S \rangle = -\beta (n_z \Lambda + 2M_S).$$

Prendendo la media del quadrato sui valori M_S e sulle direzioni $\mathbf{n}$ otteniamo la suscettività magnetica

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} [\Lambda^2 + 4S (S+1)].$$

4. Determinare la suscettività magnetica del gas NO. Il termine elettronico fondamentale della molecola è $^2\Pi$ (cioè $\Lambda = 1$, $S = 1/2$), dove l'intervallo Δ tra le componenti del doppietto è confrontabile con la temperatura T [1]) (*J. H. Van Vleck*, 1928).

Soluzione. Prendendo la media nella (52,6), occorre tener conto delle due componenti del livello di doppietto con diversi fattori di Boltzmann. Gli elementi di matrice diagonali del momento magnetico per i due stati $\mid \Lambda\Sigma \rangle$ sono

$$\langle 1, -1/2 \mid \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \mid 1, -1/2 \rangle = 1\mathbf{n} - 2\frac{1}{2}\mathbf{n} = 0,$$

$$\langle 1, 1/2 \mid \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \mid 1 \;\; 1/2 \rangle = 2\mathbf{n}.$$

Di qui

$$\overline{A^2} = \frac{4\beta^2}{3} \frac{e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}}.$$

L'operatore $\hat{\mathbf{L}}$ non ha elementi di matrice per transizioni tra questi due stati (poiché per transizione Σ non cambia se non cambia Λ). Gli elementi di matrice non diagonali dell'operatore $2\hat{S}_z$ sono

$$\langle 1, 1/2 \mid 2S_z \mid 1, -1/2 \rangle = \langle 1, -1/2 \mid 2S_z \mid 1, 1/2 \rangle = -1 \cdot \operatorname{sen} \theta,$$

---

[1]) Esso è $\Delta = 180°$. Alla componente inferiore del doppietto corrisponde la proiezione dello spin sull'asse $\Sigma = -1/2$, a quella superiore $\Sigma = 1/2$. Il termine si riferisce al tipo a.

dove θ è l'angolo tra $\mathbf{n}$ e l'asse z [1]). In accordo con la (52,5) (dove di nuovo tracuriamo il secondo termine), abbiamo

$$\overline{B} = \frac{2\beta^2}{\Delta} \frac{2}{3} \frac{1 - e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}}$$

(il fattore 2/3 è della media di $\operatorname{sen}^2 \theta$). L'espressione completa della suscettività magnetica assume la forma

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} f\left(\frac{\Delta}{T}\right), \quad f(x) = \frac{4\,[1 - e^{-x}(1 - x)]}{x\,(1 + e^{-x})}.$$

---

[1]) L'operatore $\hat{S}$ vale $1/2\,\sigma$, dove σ sono le matrici di Pauli con la quantizzazione diretta lungo l'asse della molecola (cioè $\sigma_\zeta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ se $\xi\eta\zeta$ sono le coordinate dell'asse della molecola con l'asse ζ lungo $\mathbf{n}$).

Capitolo V

DISTRIBUZIONI DI FERMI E DI BOSE

§ 53. *Distribuzione di Fermi*

Se la temperatura di un gas perfetto (per densità data) è sufficientemente bassa, la statistica di Boltzmann diventa inapplicabile e si deve costruire allora un'altra statistica in cui i numeri medi di occupazione dei diversi stati quantistici delle particelle non si suppongono piccoli.

Tuttavia questa statistica differisce a seconda del tipo di funzioni d'onda descriventi il gas che è supposto come un sistema di N particelle identiche. Come è noto, queste funzioni devono essere o antisimmetriche o simmetriche rispetto agli scambi di una coppia di particelle qualsiasi; il primo caso si verifica per le particelle a spin semintero, il secondo per quelle a spin intero.

Per un sistema di particelle descritto dalle funzioni d'onda antisimmetriche è valido il principio di Pauli: in ogni stato quantistico può trovarsi contemporaneamente non piú di una particella. La statistica basata su questo principio si chiama *statistica di Fermi* (o statistica di Fermi — Dirac) [1].

Come nel § 37, applichiamo la distribuzione di Gibbs all'insieme di tutte le particelle del gas che si trovano in un dato stato quantistico; come è stato notato al § 37, questo si può anche fare in presenza di interazione di scambio tra le particelle. Indichiamo di nuovo con Ω_k il potenziale termodinamico di questo sistema di particelle e secondo la formula generale (35,3) avremo

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right)^{n_k}, \tag{53,1}$$

poiché l'energia di n_k particelle nel k-esimo stato è semplicemente $n_k\varepsilon_k$. Secondo il principio di Pauli i numeri di occupazione di ogni stato possono assumere solo i valori 0 e 1. Pertanto otteniamo

$$\Omega_k = -T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right).$$

[1]) Essa è stata proposta da *E. Fermi* (1926) per gli elettroni, e il suo legame con la meccanica quantistica è stato stabilito da *P. A. M. Dirac* (1926).

Poiché il numero medio di particelle del sistema è pari alla derivata del potenziale Ω rispetto al potenziale chimico μ presa con il segno opposto, il numero medio richiesto di particelle nel k-esimo stato si scrive nella forma della derivata

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}}{1+e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}},$$

o finalmente

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1}. \tag{53,2}$$

Questa è la funzione di distribuzione per un gas perfetto regolato dalla statistica di Fermi o, come si dice brevemente, per un *gas di Fermi*. Tutti i numeri $\bar{n}_k$ sono $\leqslant 1$. Per $\exp[(\mu-\varepsilon_k)/T] \ll 1$ la formula (53,2) si trasforma nella funzione di distribuzione di Boltzmann.

La distribuzione di Fermi è normalizzata dalla condizione

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1} = N, \tag{53,3}$$

dove N è il numero totale di particelle nel gas. Questa uguaglianza definisce in modo implicito il potenziale chimico in funzione di T e N.

Il potenziale termodinamico Ω di tutto il gas si ottiene sommando Ω_k su tutti gli stati quantistici

$$\Omega = -T\sum_k \ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right). \tag{53,4}$$

§ 54. *Distribuzione di Bose*

Passiamo ora allo studio della statistica alla quale obbedisce un gas perfetto composto di particelle descritte dalle funzioni d'onda simmetriche; questa statistica si chiama *statistica di Bose* (o statistica di Bose — Einstein)[1]).

I numeri di occupazione degli stati quantistici descritti dalle funzioni d'onda non sono limitati da niente e possono assumere valori arbitrari. La funzione di distribuzione può essere ricavata come al paragrafo precedente; scriviamo

$$\Omega_k = -T\ln\sum_{n_k=0}^{\infty}\left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right)^{n_k}.$$

[1]) Essa è stata introdotta da *Bose* per i quanti luminosi (1924) e poi generalizzata da *Einstein*.

La progressione geometrica che qui figura è convergente nel solo caso in cui $e^{(\mu-\varepsilon_k)/T} < 1$. Poiché questa condizione deve essere verificata per tutte le ε_k (compresa anche $\varepsilon_k = 0$), è evidente che in ogni caso deve essere

$$\mu < 0. \tag{54,1}$$

Ricordiamo a questo proposito che per un gas di Boltzmann il potenziale chimico assume sempre valori negativi (grandi in modulo), e per un gas di Fermi μ può essere sia negativo che positivo.

Sommando la progressione geometrica, otteniamo

$$\Omega_k = T \ln \left(1 - e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right).$$

Di qui troviamo i numeri medi di occupazione $\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}$

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T} - 1}. \tag{54,2}$$

Questa è la funzione di distribuzione per un gas perfetto regolato dalla statistica di Bose (o, come si dice per brevità, per un *gas di Bose*). Essa si distingue dalla funzione di distribuzione di Fermi per il segno davanti a 1 al denominatore. Come quest'ultima, essa si trasforma ovviamente per $\exp[(\mu - \varepsilon_k)/T] \ll 1$ nella funzione di distribuzione di Boltzmann. Il numero totale di particelle nel gas è dato dalla formula

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T} - 1}, \tag{54,3}$$

e il potenziale termodinamico Ω di tutto il gas si ottiene sommando Ω_k su tutti gli stati quantistici

$$\Omega = T \sum_k \ln \left(1 - e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right). \tag{54,4}$$

§ 55. *Gas di Fermi e di Bose in non equilibrio*

Come al § 40, si può calcolare l'entropia anche dei gas di Fermi e di Bose non in equilibrio e, inoltre, dalla condizione di massimo dell'entropia ricavare di nuovo le funzioni di distribuzione di Fermi e di Bose.

Nel caso di un gas di Fermi, in ciascuno degli stati quantistici si può trovare non piú di una particella, ma i numeri N_j non sono piccoli e, in generale, sono dello stesso ordine di grandezza dei numeri G_j (tutte le notazioni sono le stesse che al § 40).

Il numero di ripartizioni possibili di N_j particelle identiche in G_j stati (non piú di una particella in ogni stato) non è altro che il numero dei modi con cui si possono scegliere N_j tra G_j stati, cioè il numero di combinazioni di G_j elementi N_j. Cosí, abbiamo

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j!\,(G_j - N_j)!}. \tag{55,1}$$

Prendendo il logaritmo di questa espressione e utilizzando per i logaritmi dei tre fattoriali la formula (40,3), otteniamo

$$S = \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln (G_j - N_j)\}. \tag{55,2}$$

Introducendo di nuovo i numeri di occupazione medi degli stati quantistici $\bar{n}_j = N_j/G_j$, otteniamo la seguente espressione dell'entropia per un gas di Fermi non in equilibrio:

$$S = -\sum_j G_j\,[\bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1 - \bar{n}_j) \ln (1 - \bar{n}_j)]. \tag{55,3}$$

Dalla condizione di massimo di questa espressione è facile trovare, a partire dalle equazioni (40,8), che la distribuzione di equilibrio è data dalla formula

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_j} + 1},$$

cioè, come c'era da aspettarsi, essa coincide con la distribuzione di Fermi.

Infine, nel caso della statistica di Bose, in ogni stato quantistico si può trovare un numero qualsiasi di particelle, cosicché il peso statistico $\Delta\Gamma_j$ è il numero dei modi con cui si possono ripartire N_j particelle in G_j stati. Questo numero vale[1])

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{(G_j - 1)!\,N_j!}. \tag{55,4}$$

---

[1]) Si tratta del numero dei modi di ripartizione, per esempio, di N_j sferette identiche in G_j casse. Rappresentiamo le sferette in forma di una serie di N_j punti successivi; enumeriamo le casse ed indichiamo convenzionalmente le frontiere tra di esse con $G_j - 1$ trattini verticali disposti nella serie di punti. Quindi, il disegno

. | . . | | . . . . | . .

rappresenta 10 sferette disposte in 5 casse: una sferetta nella prima cassa, 3 nella seconda, 0 nella terza, 4 nella quarta e 2 nella quinta. Il numero totale dei posti (in cui si trovano i punti o i trattini) in questa serie è $G_j + N_j - 1$. Il numero richiesto di ripartizioni delle sferette nelle casse è il numero dei modi con cui si possono scegliere $G_j - 1$ posti per i trattini, cioè il numero delle combinazioni di $N_j + G_j - 1$ elementi di $G_j - 1$, da cui si ottiene la grandezza che figura nel testo.

Prendendo il logaritmo di questa espressione e trascurando 1 rispetto ai numeri molto grandi $G_j + N_j$ e G_j, otteniamo

$$S = \sum_j \{(G_j + N_j) \ln (G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j\}. \qquad (55,5)$$

Introducendo i numeri $\bar{n}_j$, scriviamo l'entropia di un gas di Bose non in equilibrio nella forma

$$S = \sum_j G_j [(1 + \bar{n}_j) \ln (1 + \bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j]. \qquad (55,6)$$

È facile convincersi che la condizione di massimo di questa espressione conduce di fatto alla distribuzione di Bose.

Le due formule (55,2) e (55,5) per l'entropia nel caso limite $N_j \ll G_j$ si trasformano ovviamente nella formula di Boltzmann (40,4). Anche i pesi statistici (55,1) e (55,4) delle statistiche di Fermi e di Bose si trasformano nell'espressione di Boltzmann (40,2); a tale scopo bisogna porre

$$G_j! \approx (G_j - N_j)!\, G_j^{N_j}, \quad (G_j + N_j - 1)! \approx (G_j - 1)!\, G_j^{N_j}.$$

Tuttavia bisogna tener presente che una tale transizione nei pesi statistici significa trascurare in essi i termini dell'ordine di N_j^2/G_j che, in generale, non sono piccoli; ma quando si prende il logaritmo, questi termini danno all'entropia una correzione di ordine inferiore a N_j/G_j.

Scriviamo infine la formula dell'entropia di un gas di Bose per il caso limite importante in cui il numero di particelle in ogni stato quantistico è grande (cosicché $N_j \gg G_j$, $\bar{n}_j \gg 1$). Come è noto dalla meccanica quantistica, questo caso corrisponde all'immagine ondulatoria classica del campo. Il peso statistico (55,4) assume la forma

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_j - 1}}{(G_j - 1)!}, \qquad (55,7)$$

e l'entropia

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}. \qquad (55,8)$$

Utilizzeremo questa formula in seguito, al § 71.

§ 56. Gas di Fermi e di Bose di particelle elementari

Consideriamo un gas composto di particelle elementari o di particelle che in date condizioni si possono assumere come elementari. Come è stato già detto a suo tempo, non c'è bisogno di applicare in generale le distribuzioni di Fermi e di Bose ai gas atomici o moleco-

lari ordinari, in quanto questi gas sono sempre descritti con una sufficiente precisione dalla distribuzione di Boltzmann.

Tutte le formule che saranno ricavate in questo paragrafo hanno una forma del tutto analoga per ambedue le statistiche di Fermi e di Bose e si distinguono per il solo segno. D'ora in poi il segno superiore corrisponde sempre alla statistica di Fermi e quello inferiore alla statistica di Bose.

L'energia di una particella elementare si riduce all'energia cinetica del suo moto traslatorio che è sempre quasi-classico. Pertanto abbiamo

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{56,1}$$

e nella funzione di distribuzione passiamo, come al solito, alla distribuzione nello spazio delle fasi della particella. In questo caso bisogna tener presente che per un dato valore dell'impulso lo stato della particella è determinato anche dalla direzione del suo spin. Pertanto il numero di particelle nell'elemento $dp_x dp_y dp_z dV$ dello spazio delle fasi si ottiene moltiplicando le distribuzioni (53,2) o (54,2) per

$$g\,d\tau = g\,\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z\,dV}{(2\pi\hbar)^3},$$

dove $g = 2s + 1$, s è lo spin della particella, cioè si ha

$$dN = \frac{g\,d\tau}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56,2}$$

Integrando in dV (il che si riduce alla sostituzione di dV con il volume totale V del gas), otteniamo la distribuzione secondo le componenti dell'impulso, e passando alle coordinate sferiche nello spazio degli impulsi e integrando sugli angoli, troviamo la distribuzione del valore assoluto dell'impulso

$$dN_p = \frac{gVp^2\,dp}{2\pi^2\hbar^3\,(e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1)} \tag{56,3}$$

(dove $\varepsilon = p^2/2m$) o la distribuzione dell'energia

$$dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\,\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56,4}$$

Queste formule sostituiscono la distribuzione classica di Maxwell.

Integrando la (56,4) in $d\varepsilon$, otteniamo il numero totale di particelle del gas

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}.$$

Introducendo la nuova variabile di integrazione $\varepsilon/T = z$, riscriviamo questa uguaglianza nella forma

$$\frac{N}{V} = \frac{g\,(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1}\,. \tag{56,5}$$

Questa formula definisce implicitamente il potenziale chimico μ del gas in funzione della temperatura T e della densità N/V.

Passando allo stesso modo dalla sommatoria all'integrazione nelle formule (53,4) e (54,4), otteniamo la seguente espressione del potenziale Ω:

$$\Omega = \mp \frac{VgTm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\,\ln\left(1 \pm e^{(\mu-\varepsilon)/T}\right) d\varepsilon.$$

Integrando per parti troviamo

$$\Omega = -\frac{2}{3}\,\frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}\,. \tag{56,6}$$

Questa espressione coincide a meno del fattore $-2/3$ con l'energia totale del gas, che è pari a

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\,dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}\,. \tag{56,7}$$

Tenendo anche presente che $\Omega = -PV$, otteniamo quindi la seguente relazione:

$$PV = \frac{2}{3}E. \tag{56,8}$$

Essendo esatta, questa relazione deve essere verificata anche nel caso limite di un gas di Boltzmann; infatti, sostituendovi il valore di Boltzmann $E = 3NT/2$, otteniamo l'equazione di Clapeyron.

Ponendo $\varepsilon/T = z$, dalla formula (56,6) troviamo che

$$\Omega = -PV = VT^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right), \tag{56,9}$$

dove f è una funzione di una variabile indipendente, cioè Ω/V è una funzione omogenea di μ e di T di ordine 5/2 [1]). Quindi

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\,\mu} \quad \text{e} \quad \frac{N}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\,V}$$

[1]) Se partendo dall'espressione (56,9) calcoliamo l'energia come

$$E = N\mu + TS - PV = -\mu\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} - T\frac{\partial\Omega}{\partial T} + \Omega,$$

otteniamo di nuovo la relazione (56,8).

sono funzioni omogenee di μ e di T di ordine 3/2, e il loro rapporto S/N è una funzione omogenea di ordine zero: $S/N = \varphi(\mu/T)$. Di qui si vede che per un processo adiabatico (S = costante) resta costante il rapporto μ/T, e poiché $N/VT^{3/2}$ è pure una funzione solo di μ/T, si ha

$$VT^{3/2} = \text{costante}. \tag{56,10}$$

Allora dalla (56,9) segue che

$$PV^{5/3} = \text{costante}, \tag{56,11}$$

e anche $T^{5/2}/P$ = costante. Queste uguaglianze coincidono con l'equazione dell'adiabatica di Poisson (43,9) per un gas monoatomico ordinario. Sottolineiamo però che gli esponenti delle potenze nelle formule (56,10-11) non sono piú connessi al rapporto tra i calori specifici (poiché le relazioni $c_p/c_v = 5/3$ e $c_p - c_v = 1$ non sono vere).

La formula (56,6) riscritta come

$$P = \frac{g\sqrt{2}\, m^{3/2} T^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2}\, dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1}. \tag{56,12}$$

e la formula (56,5) definiscono in forma parametrica (con parametro μ) l'equazione di stato del gas, cioè il legame tra P, V e T. Nel caso limite di un gas di Boltzmann (cui corrisponde $e^{\mu/T} \ll 1$) da queste formule si ottiene, come doveva essere, l'equazione di Clapeyron. Mostriamo questo calcolando al tempo stesso anche il primo termine correttivo dello sviluppo nell'equazione di stato.

Per $e^{\mu/T} \ll 1$ sviluppiamo l'espressione integranda nella (56,12) in serie di potenze di $e^{(\mu/T)-z}$ ed otteniamo, conservando i due primi termini dello sviluppo,

$$\int_0^\infty \frac{z^{3/2}\, dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1} \approx \int_0^\infty z^{3/2} e^{\frac{\mu}{T}-z} \left(1 \mp e^{\frac{\mu}{T}-z}\right) dz =$$

$$= \frac{3\sqrt{\pi}}{4} e^{\mu/T} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/T}\right).$$

Sostituendo questa espressione nella (56,12), abbiamo

$$\Omega = -PV = -\frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3} e^{\mu/T} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/T}\right).$$

Conservando solo il primo termine dello sviluppo, otteniamo esattamente il valore di Boltzmann del potenziale chimico per un gas

monoatomico (la formula (46,1a)). Il termine successivo dà la correzione richiesta, cosicché possiamo scrivere

$$\Omega = \Omega_{\text{Boltz}} \pm \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3} e^{2\mu/T}. \tag{56,13}$$

Ma le piccole correzioni a tutti i potenziali termodinamici (espresse mediante le variabili corrispondenti, vedi la (24,16)) sono le stesse. Quindi, esprimendo la correzione a Ω mediante T e V (il che si può fare con la stessa approssimazione mediante le espressioni di Boltzmann), otteniamo la correzione all'energia libera

$$F = F_{\text{Boltz}} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2\hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}}. \tag{56,14}$$

Infine, derivando rispetto al volume, otteniamo l'equazione di stato cercata

$$PV = NT\left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N\hbar^3}{V(mT)^{3/2}}\right]. \tag{56,15}$$

La condizione che il termine correttivo sia piccolo in questa formula coincide ovviamente con la condizione (45,6) di applicabilità della statistica di Boltzmann. Quindi, gli scostamenti delle proprietà di un gas perfetto dalle condizioni classiche, causati da un abbassamento della temperatura per una data densità (come si dice, per la comparsa di una sua *degenerazione*), implicano nella statistica di Fermi un aumento della pressione rispetto al suo valore in un gas ordinario; si può dire che gli effetti di scambio quantomeccanici conducono in questo caso alla comparsa di una certa repulsione efficace supplementare tra le particelle.

Nella statistica di Bose, invece, la grandezza della pressione del gas si scosta in senso opposto: verso una diminuzione rispetto al valore classico; si può dire che qui compare una certa attrazione efficace tra le particelle.

§ 57. *Gas elettronico degenere*

Lo studio delle proprietà del gas di Fermi a temperature sufficientemente basse ha una grande importanza di principio. Come vedremo piú avanti, le temperature che saranno in questione possono, da altri punti di vista, essere di fatto assai elevate.

Parleremo piú avanti di un gas elettronico come una delle applicazioni piú importanti della statistica di Fermi; ricordiamo che per gli elettroni $g = 2$ (lo spin è $s = 1/2$).

Cominciamo dallo studio del gas elettronico allo zero assoluto (gas di Fermi *completamente degenere*). Gli elettroni in un tale gas saranno ripartiti nei diversi stati quantistici in modo tale che l'energia totale del gas abbia il valore minimo possibile. Poiché in ogni

stato quantistico vi si può trovare non piú di un elettrone, gli elettroni occupano tutti gli stati cominciando dall'energia minima (uguale a zero) fino a una certa energia massima la cui grandezza è determinata dal numero di elettroni nel gas.

Tenendo conto della doppia ($g = 2$) degenerazione di spin dei livelli, il numero di stati quantistici di un elettrone che si muove nel volume V con un impulso il cui modulo è compreso nell'intervallo tra p e $p + dp$, è

$$2\,\frac{4\pi p^2\,dp\cdot V}{(2\pi\hbar)^3} = V\,\frac{p^2\,dp}{\pi^2\hbar^3}. \tag{57,1}$$

Gli elettroni occupano tutti gli stati con impulsi da zero al valore di frontiera $p = p_F$; questo valore si chiama raggio della *sfera di Fermi* nello spazio degli impulsi. Il numero totale di elettroni in questi stati è

$$N = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2\,dp = \frac{Vp_F^3}{3\pi^2\hbar^3},$$

da cui otteniamo l'impulso di frontiera

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\hbar \tag{57,2}$$

e l'energia di frontiera

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3}\,\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{57,3}$$

Questa energia ha un semplice significato termodinamico. In accordo con quanto detto sopra, la funzione di distribuzione di Fermi

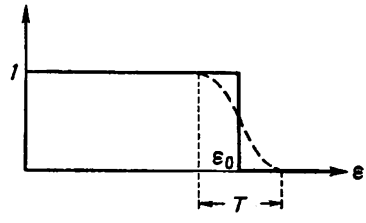

Fig. 6

in stati quantistici (con determinati valori dell'impulso **p** e della proiezione dello spin)

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1} \tag{57,4}$$

si trasforma nel limite $T \to 0$ in una funzione «a gradini»: uno per $\varepsilon < \mu$ e zero per $\varepsilon > \mu$ (nella fig. 6 questa funzione è rappresentata

con una linea continua). Si vede di qui che il potenziale chimico del gas per $T = 0$ coincide con l'energia di frontiera degli elettroni

$$\mu = \varepsilon_F. \tag{57,5}$$

L'energia totale del gas si ottiene moltiplicando i numeri di stati (57,1) per $p^2/2m$ e integrando su tutti gli impulsi

$$E = \frac{V}{2m\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^4\,dp = \frac{Vp_F^5}{10m\pi^2\hbar^3},$$

oppure, sostituendo la (57,2),

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N. \tag{57,6}$$

Partendo dalla relazione generale (56,8), troviamo finalmente l'equazione di stato del gas

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \tag{57,7}$$

Quindi, la pressione del gas di Fermi allo zero assoluto è proporzionale alla potenza 5/3 della sua densità.

Le formule ottenute (57,6-7) sono applicabili approssimativamente anche a temperature sufficientemente vicine (per una data densità del gas) allo zero assoluto. La condizione della loro applicabilità (condizione di « degenerazione intensa » del gas) richiede evidentemente che T sia piccola rispetto all'energia di frontiera ε_F

$$T \ll \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{57,8}$$

Questa condizione, come c'era da aspettarsi, è opposta alla condizione (45,6) di applicabilità della statistica di Boltzmann. La temperatura $T_F \approx \varepsilon_F$ si chiama *temperatura di degenerazione.*

Un gas elettronico degenere ha la particolarità specifica di diventare tanto piú perfetto quanto piú grande è la sua densità. È facile convincersene nel seguente modo.

Consideriamo un *plasma*, cioè un gas composto di elettroni e di un numero corrispondente di nuclei carichi positivamente che compensano la carica degli elettroni (un gas composto di soli elettroni sarebbe, evidentemente, instabile; non abbiamo parlato sopra di nuclei, poiché, essendo il gas supposto perfetto, la presenza di nuclei non incide sulle grandezze termodinamiche del gas elettronico). L'energia di interazione coulombiana tra gli elettroni e i nuclei (riferita a un elettrone) è dell'ordine di grandezza di Ze^2/a, dove Ze è la carica del nucleo, e $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ la distanza media tra gli elettroni e i nuclei. Perché il gas sia perfetto è necessario che questa

energia sia piccola rispetto all'energia cinetica media degli elettroni, il cui ordine di grandezza coincide con l'energia di frontiera ε_F. Sostituendo $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ e l'espressione (57,3) nella disuguaglianza

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \varepsilon_F$$

si ottiene per ε_F la condizione

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3 Z^2. \qquad (57,9)$$

Si vede che questa condizione si verifica tanto meglio quanto piú grande è la densità del gas N/V[1]).

PROBLEMA

Determinare il numero di urti contro la parete di un gas elettronico allo zero assoluto.

Soluzione. Il numero di elettroni (in unità di volume) con impulsi nell'intervallo dp, il cui angolo con la normale alla parete si trova nell'intervallo $d\theta$, è

$$\frac{2 \cdot 2\pi \operatorname{sen} \theta \, d\theta p^2 \, dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Il numero di urti ν (riferito a 1 cm² della parete) si ottiene moltiplicando per $v \cos\theta$ ($v = p/m$) e integrando in $d\theta$ nei limiti da 0 a $\pi/2$, e in dp da 0 a p_F. Si ottiene finalmente

$$\nu = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}.$$

§ 58. *Calore specifico di un gas elettronico degenere*

A temperature basse rispetto alla temperatura di degenerazione T_F la funzione di distribuzione (57,4) ha la forma rappresentata nella fig. 6 dalla linea tratteggiata: essa è notevolmente diversa da uno o da zero solo in uno stretto intervallo di valori dell'energia ε vicini all'energia di frontiera ε_F. La larghezza di questa *zona di espansione* della distribuzione di Fermi è dell'ordine di grandezza di T.

Le espressioni (57,6-7) rappresentano i primi termini dello sviluppo delle grandezze corrispondenti in serie di potenze del rapporto T/T_F che è piccolo. Determiniamo i termini successivi di questo sviluppo.

Nella formula (56,6) figura un integrale della forma

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1},$$

[1]) La temperatura di degenerazione, corrispondente alla densità del gas elettronico pari a $(e^2 m/\hbar^2)^3 Z^2$, è $40 Z^{4/3}$ eV $\approx 0{,}5 \cdot 10^6 Z^{4/3}$ gradi.

dove $f(\varepsilon)$ è una certa funzione (tale che l'integrale sia convergente); nella (56,6) $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$. Trasformiamo questo integrale ponendo $\varepsilon - \mu = Tz$

$$I = \int_{-\mu/T}^{\infty} \frac{f(\mu+Tz)}{e^z+1} T\,dz = T\int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz)\,dz}{e^{-z}+1} + T\int_0^{\infty} \frac{f(\mu+Tz)\,dz}{e^z+1}.$$

Nel primo integrale scriviamo

$$\frac{1}{e^{-z}+1} = 1 - \frac{1}{e^z+1}$$

troviamo

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)\,d\varepsilon - T\int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz)\,dz}{e^z+1} + T\int_0^{\infty} \frac{f(\mu+Tz)\,dz}{e^z+1}.$$

Nel secondo integrale sostituiamo il limite superiore con l'infinito tenendo conto che $\mu/T \gg 1$ e che l'integrale converge rapidamente[1]. Otteniamo cosí

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)\,d\varepsilon + T\int_0^{\infty} \frac{f(\mu+Tz)-f(\mu-Tz)}{e^z+1}\,dz.$$

Sviluppiamo ora il numeratore dell'espressione integranda nel secondo integrale in serie di Taylor di potenze di z e integriamo membro a membro

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)\,d\varepsilon + 2T^2 f'(\mu)\int_0^{\infty} \frac{z\,dz}{e^z+1} + \frac{1}{3}T^4 f'''(\mu)\int_0^{\infty} \frac{z^3\,dz}{e^z+1} + \dots$$

Sostituendovi i valori degli integrali[2], otteniamo finalmente

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)\,d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}T^4 f'''(\mu) + \dots \qquad (58,1)$$

---

[1]) Questa sostituzione significa che si trascurano i termini esponenziaimente piccoli. È da tener presente che lo sviluppo (58,1) che si ottiene piú avanti è una serie asintotica (e non convergente).

[2]) Gli integrali di questo tipo si calcolano nel seguente modo:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}\,dz}{e^z+1} = \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-z} \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n e^{-nz}\,dz =$$

$$= \Gamma(x) \sum_{n=1}^{\infty} (-)^{n+1} \frac{1}{n^x} = (1-2^{1-x})\,\Gamma(x) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x},$$

Il terzo termine dello sviluppo è dato a titolo di informazione e non ne avremo qui bisogno.

Ponendo nella formula (58,1) $f = \varepsilon^{3/2}$ e sostituendo nella (56,6), otteniamo il termine successivo richiesto dello sviluppo del potenziale Ω alle basse temperature

$$\Omega = \Omega_0 - VT^2 \frac{\sqrt{2\mu}\, m^{3/2}}{6h^3}. \tag{58,2}$$

Con Ω_0 è indicata la grandezza Ω allo zero assoluto.

Consideriamo il secondo termine come piccola correzione a Ω_0 ed esprimendovi μ in funzione di T e V con l' « approssimazione zero »

---

ossia

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}\, dz}{e^z+1} = (1-2^{1-x})\, \Gamma(x)\, \zeta(x) \qquad (x>0),$$

dove $\zeta(x)$ è la funzione ζ di Riemann. Per $x = 1$ questa espressione dà una indeterminazione; il valore dell'integrale è

$$\int_0^\infty \frac{dz}{e^z+1} = \ln 2.$$

Per x intero pari ($x = 2n$) la funzione ζ si esprime con i cosiddetti numeri di Bernoulli B_n e si ottiene

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1}}{e^z+1}\, dz = \frac{2^{2n-1}-1}{2n}\, \pi^{2n} B_n.$$

In modo analogo si calcolano i seguenti integrali:

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}\, dz}{e^z-1} = \Gamma(x)\, \zeta(x) \quad (x>1).$$

Per x intero pari, $x = 2n$, abbiamo

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1}\, dz}{e^z-1} = \frac{(2\pi)^{2n} B_n}{4n}.$$

A titolo di informazione diamo alcuni primi numeri di Bernoulli ed alcuni valori delle funzioni

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30};$$

$$\zeta(3/2) = 2{,}612, \quad \zeta(5/2) = 1{,}341, \quad \zeta(3) = 1{,}202, \quad \zeta(5) = 1{,}037;$$

$$\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2, \quad \Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4.$$

(57,5), possiamo scrivere immediatamente l'espressione dell'energia libera (in accordo con il teorema sulle piccole correzioni (24,16))

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} N T^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \tag{58,3}$$

dove per brevità si è posto

$$\beta = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2}. \tag{58,4}$$

Di qui ricaviamo l'entropia del gas

$$S = \beta N T \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \tag{58,5}$$

il suo calore specifico[1])

$$C = \beta N T \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \tag{58,6}$$

e l'energia

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} N T^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} = E_0 \left[1 + 0{,}18 \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{4/3}\right]. \tag{58,7}$$

Quindi, il calore specifico di un gas di Fermi degenere alle basse temperature è proporzionale alla prima potenza della temperatura.

§ 59. *Magnetismo di un gas elettronico. Campi deboli*

La magnetizzazione di un gas elettronico in campi magnetici deboli consta di due parti indipendenti: magnetizzazione paramagnetica legata al momento magnetico proprio (di spin) degli elettroni (*paramagnetismo di Pauli*, 1927) e magnetizzazione diamagnetica legata alla quantizzazione del movimento orbitale degli elettroni in un campo magnetico (*diamagnetismo di Landau*, 1930). Calcoliamo le suscettività magnetiche corrispondenti supponendo il gas degenere: la temperatura è $T \ll \varepsilon_F$. La condizione di debolezza del campo magnetico significa che deve essere (vedi piú avanti) $\beta H \ll T$, dove $\beta = |e| \hbar/2mc$ è il magnetone di Bohr[2]).

Per un gas degenere conviene eseguire i calcoli termodinamici assumendo come variabili indipendenti T, V, μ (al posto di T, V, N).

---

[1]) Non scriviamo l'indice v o p del calore specifico, poiché in questa approssimazione C_v e C_p coincidono. Infatti, abbiamo visto al § 23 che se S tende a zero come T^n per $T \to 0$, la differenza $C_p - C_v$ si annulla come T^{2n+1}; quindi, nel caso considerato si ha

$$C_p - C_v \backsim T^3.$$

[2]) Nel caso inverso delle alte temperature ($T \gg \varepsilon_F$) gli elettroni formano un gas di Boltzmann e una parte paramagnetica della sua suscettività riferita a un'unità di volume è $\chi_{\text{para}} = N\beta^2/VT$ (la formula (52,8) con $g = 2$, $J = 1/2$)

In relazione a ciò, invece della formula (52,1) utilizzata per calcolare il momento magnetico di un gas di Boltzmann, lo calcoleremo qui come la derivata

$$\mathfrak{M} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial \mathrm{H}}\right)_{T,\,V,\,\mu} \tag{59,1}$$

del potenziale termodinamico Ω.

Determiniamo prima la parte paramagnetica della suscettività. L'energia supplementare (di spin) dell'elettrone in un campo magnetico è pari a $\pm\,\beta H$, dove i due segni corrispondono ai due valori ($\pm$ 1/2) della proiezione dello spin sulla direzione del campo. La distribuzione statistica degli elettroni in un campo magnetico si distingue quindi dalla distribuzione in assenza di campo per sostituzione dell'energia $\varepsilon = p^2/2m$ con $\varepsilon = p^2/2m \pm \beta H$. Ma poiché ε figura nella distribuzione in combinazione $\varepsilon - \mu$ con il potenziale chimico, questa sostituzione è equivalente alla sostituzione di μ con $\mu \mp \beta H$. Pertanto il potenziale Ω del gas elettronico in un campo magnetico si può rappresentare nella forma

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2}\,\Omega_0(\mu + \beta H) + \frac{1}{2}\,\Omega_0(\mu - \beta H), \tag{59,2}$$

dove $\Omega_0(\mu)$ è il potenziale in assenza di campo (per brevità, non scriviamo gli argomenti T, V); i due termini di questa somma corrispondono agli insiemi degli elettroni con le diverse proiezioni dello spin, e i fattori 1/2 tengono conto della doppia diminuzione del numero di stati quantistici dell'elettrone per un valore fissato della proiezione del suo spin.

Sviluppando nella (59,2) in serie di potenze di βH, otteniamo

$$\Omega(\mu) \approx \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2}\,\beta^2 H^2\,\frac{\partial^2\Omega_0(\mu)}{\partial\mu^2}, \tag{59,3}$$

da cui il momento magnetico è $\mathfrak{M} = -\,\mathrm{H}\beta^2\,\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial\mu^2}$. Ma la derivata $\partial\Omega_0/\partial\mu$ è pari a $-N$, cosicché la suscettività paramagnetica, riferita in questo paragrafo a un'unità di volume del gas, è

$$\chi_{\mathrm{para}} = -\frac{\beta^2}{V}\,\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial\mu^2} = \frac{\beta^2}{V} = \left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,\,V}. \tag{59,4}$$

Trascurando il piccolo effetto di temperatura (per $T \ll \mu$), cioè ritenendo il gas completamente degenere, dalla (57,3) abbiamo

$$N = V\,\frac{(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3},$$

e la derivazione dà

$$\chi_{\mathrm{para}} = \frac{\beta^2\,(2m)^{3/2}\,\sqrt{\mu}}{2\pi^2\hbar^3} = \frac{\beta^2 p_F m}{\pi^2\hbar^3}. \tag{59,5}$$

Passiamo al calcolo della suscettività diamagnetica. I livelli di energia del movimento orbitale dell'elettrone in un campo magnetico sono dati dall'espressione

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + (2n+1)\beta H, \tag{59,6}$$

dove $n = 0, 1, 2, \ldots$, e p_z è l'impulso orientato nella direzione del campo, che assume una serie continua di valori da $-\infty$ a $+\infty$ (vedi III, § 112). In questo caso il numero di stati nell'intervallo dp_z per ogni dato valore di n è

$$2\,\frac{V\,|\,e\,|\,H}{(2\pi\hbar)^2\,c}\,dp_z, \tag{59,7}$$

dove il fattore 2 tiene conto delle due direzioni dello spin. L'espressione (53,4) del potenziale Ω diventa

$$\Omega = 2\beta H \sum_{n=0}^{\infty} f\,[\mu - (2n+1)\,\beta H], \tag{59,8}$$

dove

$$f(\mu) = -\frac{TmV}{2\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT}\right)\right] dp_z. \tag{59,9}$$

La somma (59,8) può essere calcolata con la precisione richiesta con l'ausilio della formula[1])

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n+\frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} F(x)\,dx + \frac{1}{24}F'(0). \tag{59,10}$$

La condizione di applicabilità di questa formula è che sia piccola la variazione della funzione F su ogni passo ($n \to n+1$). Nell'applicazione alla funzione (59,9) questa condizione richiede che $\beta H \ll T$[2]).

---

[1]) In accordo con la nota formula della somma di Eulero — Maclaurin

$$\frac{1}{2}F(a) + \sum_{n=1}^{\infty} F(a+n) \approx \int_a^{\infty} F(x)\,dx - \frac{1}{12}F'(a). \tag{59,10a}$$

La (59,10) si ricava di qui se poniamo $a = 1/2$ e rappresentiamo la funzione $F(x)$ nell'intervallo $0 \leqslant x \leqslant 1/2$ nella forma $F(x) \approx F(0) + xF'(0)$.

[2]) In caso contrario la condizione è violata nella regione « pericolosa » de valori di n per cui la differenza $\mu - (2n+1)\,\beta H$ è prossima a zero. Questa regione (vedi il paragrafo seguente) conduce alla comparsa in Ω di termini rapida

Applicando la (59,10) alla somma (59,8), otteniamo

$$\Omega = 2\beta H \int_0^\infty f(\mu - 2\beta H x)\, dx + \frac{2\beta H}{24} \frac{\partial f(\mu - 2n\beta H)}{\partial n}\bigg|_{n=0} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\mu} f(x)\, dx - \frac{(2\beta H)^2}{24} \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu}.$$

Il primo termine non contiene H, essendo cioè il potenziale $\Omega_0(\mu)$ del gas in assenza di campo. Quindi,

$$\Omega = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6}\beta^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \tag{59,11}$$

da cui la suscettività è[1])

$$\chi_{\text{dia}} = \frac{\beta^2}{3V} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{3}\chi_{\text{para}}. \tag{59,12}$$

In totale, il gas è paramagnetico con suscettività $\chi = 2\chi_{\text{para}}/3$. Abbiamo calcolato qui le sue due parti separatamente per precisarne l'origine. Si sarebbe potuto ovviamente calcolare immediatamente tutta la suscettività χ. A tale scopo si sarebbe dovuto scrivere i livelli di energia degli elettroni nella forma $\varepsilon = p_z^2/2m + (2n+1)\beta H \pm \pm \beta H$ che si ottiene aggiungendo alla (59,6) l'energia magnetica di spin $\pm \beta H$. Questo insieme di valori di ε si può anche rappresentare come

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + 2n\beta H, \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{59,13}$$

dove ogni valore in $n \neq 0$ figura due volte e in $n = 0$ una volta; in altre parole la densità del numero di stati con $n \neq 0$ è data dalla stessa formula (59,7), e per $n = 0$ questa densità è di due volte minore. Il potenziale Ω sarà determinato allora dalla somma

$$\Omega = 2\beta H \left\{ \frac{1}{2} f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f(\mu - 2\beta H n) \right\}, \tag{59,14}$$

---

mente oscillanti (come funzioni di H). Questi termini scompaiono se si prende la media della serie (59,8) su un intervallo ΔH tale che la variazione dell'argomento $\mu - 2\beta n H$ (nell'intorno di un punto in cui $\mu - 2\beta n H \approx 0$) sia sostanzialmente maggiore della differenza tra due suoi valori vicini: $\beta H \ll n\beta\Delta H \sim \sim \mu\Delta H/H$ oppure $\Delta H/H \gg \beta H/\mu$. Poi la formula (59,10) diventa di nuovo applicabile e il risultato che si ottiene utilizzando la (59,10) sarà limitato dalla sola condizione $\beta H \ll \mu$.

[1]) Notiamo che questa relazione si verifica per ogni potenza di degenerazione del gas.

e per calcolarla occorrerà utilizzare la formula[1])

$$\frac{1}{2}F(0)+\sum_{n=1}^{\infty}F(n)=\int_0^{\infty}F(x)\,dx-\frac{1}{12}F'(0). \qquad (59,15)$$

§ 60. *Magnetismo di un gas elettronico. Campi forti*

Consideriamo ora campi per cui il valore βH è come prima piccolo rispetto a μ e non deve piú essere piccolo rispetto a T

$$T \lesssim \beta H \ll \mu. \qquad (60,1)$$

In queste condizioni gli effetti di quantizzazione del movimento orbitale e gli effetti di spin vanno presi in considerazione contemporaneamente; in altre parole, per calcolare Ω si deve partire dall'espressione (59,14).

Vedremo che la magnetizzazione di un gas elettronico per $\beta H \gtrsim T$ contiene una parte che oscilla come funzione di H con grande ampiezza; ed è proprio questa parte oscillante della magnetizzazione ad interessarci qui.

Per separare nelle grandezze termodinamiche le parti oscillanti, conviene trasformare la somma (59,14) con l'ausilio della formula di Poisson[2])

$$\frac{1}{2}F(0)+\sum_{n=1}^{\infty}F(n)=\int_0^{\infty}F(x)\,dx+2\,\mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty}\int_0^{\infty}F(x)\,e^{2\pi ikx}\,dx, \qquad (60,2)$$

dopo di che essa diventa

$$\Omega=\Omega_0(\mu)+\frac{TmV}{\pi^2\hbar^3}\,\mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty}I_k, \qquad (60,3)$$

---

[1]) Essa si ricava dalla formula di Eulero — Maclaurin ponendovi $a=0$.

[2]) Questa formula segue dall'uguaglianza

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty}\delta(x-n)=\sum_{k=-\infty}^{\infty}e^{2\pi ikx}.$$

la somma delle funzioni δ al primo membro dell'uguaglianza è una funzione periodica di variabile x con periodo 1, e la somma al secondo membro è lo sviluppo di questa funzione in serie di Fourier. Moltiplicando questa uguaglianza per una funzione arbitraria $F(x)$ e integrando poi su x da 0 a ∞, otteniamo la (60,2) (dove l'integrale $\int_0^{\infty}F(x)\,\delta(x)\,dx$ è il termine della somma con $n=0$ esteso alla regione con uno dei lati che esce dal punto $x=0$; esso dà $F(0)/2$).

dove

$$I_k = -2\beta H \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \ln\left[1+\exp\left(\frac{\mu}{T}-\frac{p_z^2}{2mT}-\frac{2x\beta H}{T}\right)\right] e^{2\pi i k x}\, dx\, dp_z \tag{60,4}$$

e dove $\Omega_0(\mu)$ è il potenziale termodinamico in assenza di campo.

Sostituiamo negli integrali I_k la variabile x con $\varepsilon = p_z^2/2m + 2x\beta H$. Otteniamo cosí la parte oscillante degli integrali (indichiamola con $\tilde{I}_k$) che qui ci interessa

$$\tilde{I}_k = -\int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \ln\left[1+\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{T}\right)\right] \exp\left(\frac{i\pi k\varepsilon}{\beta H}\right) \exp\left(-\frac{i\pi k p_z^2}{2m\beta H}\right) d\varepsilon\, dp_z.$$

Nell'integrale in p_z sono essenziali i valori $p_z^2/2m \sim \beta H$. La parte oscillante dell'integrale proviene dal dominio di valori di ε in prossimità di μ (vedi piú avanti); pertanto il limite inferiore di integrazione su ε è sostituito con zero (in luogo di $p_z^2/2m$).

L'integrazione in p_z è determinata e realizzata dalla formula[1])

$$\int_{-}^{\infty} e^{-i\alpha p^2}\, dp = e^{-i\pi/4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

e poi resta

$$\tilde{I}_k = -e^{-i\pi/4}\sqrt{\frac{2m\beta H}{k}} \int_{0}^{\infty} \ln\left[1+e^{(\mu-\varepsilon)/T}\right] e^{i\pi k\varepsilon/\beta H}\, d\varepsilon.$$

In questo integrale eseguiamo due volte l'integrazione per parti e nell'integrale restante eseguiamo la sostituzione della variabile $(\varepsilon - \mu)/T = \xi$. Tralasciando la parte non oscillante, otteniamo

$$\tilde{I}_k = \frac{\sqrt{2m}\,(\beta H)^{5/2}}{T\pi^2 k^{5/2}} \exp\left(\frac{i\pi k\mu}{\beta H} - \frac{i\pi}{4}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2} \exp\left(\frac{i\pi k T}{\beta H}\xi\right) d\xi.$$

In virtú della condizione $\mu \gg T$, il limite inferiore di integrazione su ξ, pari a $-\mu/T$, è sostituito con $-\infty$. Per $\beta H \gg T$ il ruolo dominante nell'integrale lo gioca la regione $\xi \sim 1$, cioè l'intorno dei

---

[1]) Essa si ottiene ruotando il cammino di integrazione nel piano della variabile complessa p: poniamo $p = e^{-i\pi/4}u$ e integriamo su valori reali di u da $-\infty$ a ∞.

valori di ε attorno a μ ($\varepsilon - \mu \sim T$). L'integrale si calcola secondo la formula[1])

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2} e^{i\alpha\xi} d\xi = \frac{\pi\alpha}{\operatorname{sh} \pi\alpha}.$$

Infine, troviamo la parte oscillante di Ω

$$\tilde{\Omega} = \frac{\sqrt{2}(m\beta H)^{3/2} TV}{\pi^2\hbar^3} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{\pi\mu}{\beta H} k - \frac{\pi}{4}\right)}{k^{3/2} \operatorname{sh}(\pi^2 kT/\beta H)}. \tag{60,5}$$

Calcolando il momento magnetico come la derivata dell'espressione (60,5), si devono derivare soltanto i fattori oscillanti piú rapidamente: i coseni nei numeratori dei termini della somma. Si ottiene cosí

$$\tilde{\mathfrak{M}} = -\frac{\sqrt{2\beta}\, m^{3/2}\mu TV}{\pi\hbar^3 \sqrt{H}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\pi\mu}{\beta H} k - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{k} \operatorname{sh}(\pi^2 kT/\beta H)} \tag{60,6}$$

(*L. D. Landau*, 1939). Questa funzione oscilla con grande frequenza. Il suo « periodo » rispetto alla variabile $1/H$ è una grandezza costante

$$\Delta \frac{1}{H} = \frac{2\beta}{\mu} \tag{60,7}$$

indipendente dalla temperatura. In questo caso, $\Delta H/H \sim \beta H/\mu \ll \ll 1$[2]).

Per $\beta H \sim T$ l'ampiezza delle oscillazioni del momento magnetico è $\tilde{\mathfrak{M}} \sim V\mu H^{1/2} (m\beta)^{3/2} \hbar^{-3}$. La parte « monotona » della magnetizzazione (indichiamola con $\overline{\mathfrak{M}}$) determinata dalla suscettività calcolata al paragrafo precedente è $\overline{\mathfrak{M}} \sim V\mu^{1/2} H m^{3/2} \beta^2 \hbar^{-3}$. Pertanto $\tilde{\mathfrak{M}}/\overline{\mathfrak{M}} \sim (\mu/\beta H)^{1/2}$ è l'ampiezza della parte oscillante, grande rispetto a quella monotona. Viceversa, per $\beta H \ll T$, questa ampiezza decresce esponenzialmente (come $\exp(-\pi^2 T/\beta H)$) e diventa trascurabilmente piccola.

---

[1]) Ponendo $(e^{\xi}+1)^{-1} = u$, l'integrale si riduce all'integrale B di Eulero

$$\int_0^1 (1-u)^{i\alpha} u^{-i\alpha} du = \Gamma(1+i\alpha)\,\Gamma(1-i\alpha)/\Gamma(2)$$

e usando la formula

$$\Gamma(1-z)\,\Gamma(1+z) = \pi z/\operatorname{sen} \pi z,$$

si ottiene il risultato dato nel testo.

[2]) L'effetto delle oscillazioni della magnetizzazione è stato predetto qualitativamente da *Landau* (1930). Questo fenomeno nei metalli si chiama *effetto di Haas — Van Alphen.*

§ 61. *Gas elettronico relativistico degenere*

L'energia media degli elettroni aumenta comprimendo il gas (cresce ε_F); quando essa diventa confrontabile con mc^2, gli effetti relativistici sono essenziali. Studieremo qui in dettaglio un gas elettronico ultrarelativistico completamente degenere la cui energia delle particelle è grande rispetto a mc^2. Come è noto, l'energia della particella è legata allora al suo impulso dalla relazione

$$\varepsilon = cp. \tag{61,1}$$

Per il numero di stati quantistici e per l'impulso di frontiera sono valide le vecchie formule (57,1-2). Ma l'energia di frontiera (cioè il potenziale chimico del gas) è ora pari a

$$\varepsilon_F = cp_F = (3\pi^2)^{1/3}\hbar c\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \tag{61,2}$$

L'energia totale del gas è

$$E = \frac{cV}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^3\,dp = V\frac{cp_F^4}{4\pi^2\hbar^3},$$

ossia

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar cN\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \tag{61,3}$$

Si può ottenere la pressione del gas derivando l'energia sul volume (per entropia costante pari a zero). Si ottiene cosí

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}. \tag{61,4}$$

La pressione di un gas elettronico ultrarelativistico risulta proporzionale alla potenza 4/3 della sua densità.

È necessario notare che la relazione

$$PV = \frac{E}{3} \tag{61,5}$$

è vera in realtà per un gas ultrarelativistico non solo allo zero assoluto, ma a tutte le temperature. È facile convincersene utilizzando un ragionamento analogo a quello impiegato per dimostrare la relazione (56,8) nel caso in cui si usi per l'energia ε l'espressione $\varepsilon = cp$ in luogo di $\varepsilon = p^2/2m$. Infatti, per $\varepsilon = cp$ dalla formula (53,4) si ricava

$$\Omega = -\frac{TV}{\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^\infty \varepsilon^2 \ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}\right)d\varepsilon,$$

da cui integrando per parti troviamo

$$\Omega = -\frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 \, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1} = -\frac{E}{3}. \qquad (61,6)$$

Quindi, per un gas ultrarelativistico di Fermi si ottiene il valore limite (per E data) della pressione di un corpo macroscopico (vedi il § 27).

Introducendo la variabile di integrazione $\varepsilon/T = z$, scriviamo

$$\Omega = -\frac{VT^4}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^3 \, dz}{e^{z-(\mu/T)}+1}.$$

Si vede di qui che

$$\Omega = VT^4 f\left(\frac{\mu}{T}\right). \qquad (61,7)$$

Procedendo allo stesso modo come al § 56, troviamo di qui che in un processo adiabatico il volume, la pressione e la temperatura di un gas ultrarelativistico di Fermi sono legati dalle relazioni

$$PV^{4/3} = \text{costante}, \quad VT^3 = \text{costante}, \quad \frac{T^4}{P} = \text{costante}. \qquad (61,8)$$

Esse coincidono con l'equazione dell'adiabatica di Poisson con $\gamma = 4/3$; è da sottolineare però che γ non è qui un rapporto tra i calori specifici del gas.

PROBLEMI

1. Determinare il numero di urti contro la parete in un gas elettronico ultrarelativistico completamente degenere.

Soluzione. Il calcolo si esegue allo stesso modo come per il problema del § 57, ma occorre tener presente che la velocità degli elettroni è $v \approx c$. Come risultato si ottiene

$$\nu = \frac{c}{4}\frac{N}{V}.$$

2. Determinare il calore specifico di un gas elettronico ultrarelativistico degenere.

Soluzione. Applicando la formula (58,1) all'integrale nella (61,6), troviamo

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{(\mu T)^2}{6\,(c\hbar)^3} V.$$

Di qui l'entropia è

$$S = \frac{\mu^2}{3\,(c\hbar)^3} VT = N \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar} T \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

il calore specifico

$$C = N \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} T.$$

3. Ricavare l'equazione di stato di un gas elettronico ultrarelativistico completamente degenere (l'energia dell'ellettrone è legata all'impulso mediante $\varepsilon^2 = c^2p^2 + m^2c^4$).

Soluzione. Per il numero di stati e per l'impulso di frontiera abbiamo le precedenti formule (57,1-2), ma l'energia totale è

$$E = \frac{Vc}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2\sqrt{m^2c^2+p^2}\cdot dp,$$

da cui

$$E = \frac{cV}{8\pi^2\hbar^3}\left\{p_F(2p_F^2+m^2c^2)\sqrt{p_F^2+m^2c^2}-(mc)^4\,\mathrm{Arsh}\,\frac{p_F}{mc}\right\}.$$

Per la pressione $P = -(\partial E/\partial V)_{S=0}$ abbiamo

$$P = \frac{c}{8\pi^2\hbar^3}\left\{p_F\left(\frac{2}{3}\,p_F^2-m^2c^2\right)\sqrt{p_F^2+m^2c^2}+(mc)^4\,\mathrm{Arsh}\,\frac{p_F}{mc}\right\}.$$

Conviene scrivere le formule ottenute in forma parametrica introducendo come parametro la grandezza

$$\xi = 4\,\mathrm{Arsh}\,\frac{p_F}{mc}.$$

Otteniamo allora

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3\frac{1}{3\pi^2}\,\mathrm{sh}^3\frac{\xi}{4},$$

$$P = \frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}\left(\frac{1}{3}\,\mathrm{sh}\,\xi-\frac{8}{3}\,\mathrm{sh}\,\frac{\xi}{2}+\xi\right),$$

$$\frac{E}{V} = \frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}(\mathrm{sh}\,\xi-\xi)$$

Il potenziale chimico μ del gas (contenente l'energia di quiete della particella) coincide con l'energia limite $\varepsilon_F = \varepsilon(p_F)$. Esso è legato alla densità dalla relazione

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3}\left(\frac{\mu^2}{c^2}-m^2c^2\right)^{3/2}$$

§ 62. *Gas di Bose degenere*

Alle basse temperature le proprietà del gas di Bose non hanno niente in comune con quelle del gas di Fermi. Questo è evidente a priori, poiché per un gas di Bose lo stato di minima energia in cui esso si trova per $T = 0$ deve essere lo stato corrispondente a $E = 0$ (tutte le particelle si trovano nello stato quantistico con $\varepsilon = 0$), mentre per un gas di Fermi l'energia allo zero assoluto è diversa da zero.

Se per una data densità N/V del gas diminuisce la sua temperatura, il potenziale chimico μ dato dall'equazione (56,5) (con il segno inferiore) aumenterà cioè. essendo negativo, diminuirà in modulo.

Assumerà il valore $\mu = 0$ alla temperatura determinata dall'uguaglianza

$$\frac{N}{V} = \frac{g\,(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z - 1}. \tag{62,1}$$

L'integrale che figura qui si esprime con la funzione ζ (vedi la nota alle pagg. 194-195); indicando la temperatura cercata con T_0, otteniamo

$$T_0 = \frac{3{,}31}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{62,2}$$

Per $T < T_0$ l'equazione (56,5) non ha soluzioni negative, mentre nella statistica di Bose il potenziale chimico deve essere negativo a tutte le temperature.

Questa contraddizione apparente è dovuta al fatto che nelle date condizioni il passaggio dalla somma (nella formula (54,3)) all'integrazione (nella formula (56,5)) è illegittimo. Infatti, in questo passaggio il primo termine della somma (in $\varepsilon_k = 0$) si moltiplica per $\sqrt{\varepsilon} = 0$, scomparendo cioè dalla somma. Ma al diminuire della temperatura le particelle devono accumularsi proprio in questo stato corrispondente all'energia minima, finché non vi si troveranno tutte quante per $T = 0$. Matematicamente questo fatto si manifesta come segue: passando al limite $\mu \to 0$ nella (54,3), la somma di tutti i termini della serie, tranne il primo, tende a un limite finito (determinato dall'integrale (56,5)) mentre il primo termine (in $\varepsilon_k = 0$) tende all'infinito. Facendo tendere μ non a zero, ma ad un certo piccolo valore finito, si può dare al primo termine della somma il valore finito richiesto.

Quindi, in realtà, per $T < T_0$ le cose stanno nel seguente modo. Le particelle con energia $\varepsilon > 0$ sono distribuite secondo la formula (56,4) con $\mu = 0$

$$dN_\varepsilon = \frac{gm^{3/2}V}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T} - 1}. \tag{62,3}$$

Il numero totale di particelle con energia $\varepsilon > 0$ sarà quindi

$$N_{\varepsilon>0} = \int dN_\varepsilon = \frac{gV\,(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z - 1} = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}.$$

Le altre

$$N_{\varepsilon=0} = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right] \tag{62,4}$$

particelle si trovano nello stato inferiore, cioè hanno energia $\varepsilon = 0$[1]. L'energia del gas per $T < T_0$ è determinata ovviamente solo dalle particelle aventi $\varepsilon > 0$; ponendo nella (56,7) $\mu = 0$, abbiamo

$$E = \frac{gV(mT)^{3/2}T}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{z^{3/2}\,dz}{e^z - 1}.$$

Questo integrale si riduce a $\zeta(5/2)$ (vedi la nota alle pagg. 194-195) e si ottiene

$$E = 0{,}770NT\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 0{,}128g\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}V. \qquad (62{,}5)$$

Di qui il calore specifico è

$$C_v = \frac{5E}{2T}, \qquad (62{,}6)$$

cioè il calore specifico è proporzionale a $T^{3/2}$. Integrando il calore specifico troviamo l'entropia

$$S = \frac{5E}{3T}, \qquad (62{,}7)$$

e l'energia libera $F = E - TS$

$$F = -\frac{2}{3}E. \qquad (62{,}8)$$

L'ultimo risultato è del tutto naturale poiché per $\mu = 0$ si ha

$$F = \Phi - PV = N\mu + \Omega = \Omega.$$

Per la pressione $P = -(\partial F/\partial V)_T$ si ha

$$P = 0{,}0851g\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}. \qquad (62{,}9)$$

Si vede che per $T < T_0$ la pressione è proporzionale a $T^{5/2}$ e non dipende dal volume. Ciò è conseguenza naturale del fatto che le particelle allo stato con $\varepsilon = 0$, non avendo impulso, non danno nessun contributo alla pressione.

Nel punto $T = T_0$ tutte le grandezze termodinamiche in questione sono continue. Tuttavia si può mostrare che la derivata del calore specifico rispetto alla temperatura subisce in questo punto uno sbalzo (vedi il problema alla fine di questo paragrafo). La curva del calo-

---

[1]) Il fenomeno di accumulazione delle particelle nello stato $\varepsilon = 0$ si chiama *condensazione di Bose — Einstein*. Sottolineiamo che in questo caso si può trattare solo di « condensazione nello spazio degli impulsi »; è ovvio che nel gas non avviene nessuna condensazione reale.

re specifico come funzione della temperatura ha nel punto $T = T_0$ una discontinuità e il calore specifico in questo punto è massimo (pari a $1{,}28 \cdot \frac{3}{2} N$)[1]).

PROBLEMA

Determinare lo sbalzo della derivata $(\partial C_v/\partial T)_V$ nel punto $T = T_0$.

Soluzione. Per risolvere il problema, occorre determinare l'energia del gas per valori piccoli positivi di $T - T_0$. Riscriviamo l'uguaglianza (56,5) nella forma dell'identità

$$N = N_0(T) + \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \left[\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}-1} - \frac{1}{e^{\varepsilon/T}-1} \right] \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon,$$

dove la funzione $N_0(T)$ è data dall'uguaglianza (62,1). Sviluppiamo l'espressione integranda tenendo conto che μ è piccolo nell'intorno del punto $T = T_0$ e che quindi nell'integrale ha importanza la regione in cui ε ha valori piccoli; troviamo che l'integrale che qui figura è pari a

$$T\mu \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}\,(\varepsilon + |\mu|)} = -\pi T \sqrt{|\mu|}. \tag{1}$$

Sostituendo questo valore ed esprimendo poi μ mediante $N - N_0$, otteniamo

$$-\mu = \frac{2\pi^2\hbar^6}{g^2m^3} \left(\frac{N_0 - N}{TV} \right)^2.$$

Con la stessa approssimazione scriviamo ora

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{3}{2}\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{3}{2} N \approx \frac{3}{2} N_0,$$

da cui

$$E = E_0 + \frac{3}{2} N_0 \mu = E_0 - \frac{3\pi^2\hbar^6}{g^2m^3} N_0 \left(\frac{N_0 - N}{TV} \right)^2,$$

dove $E_0 = E_0(T)$ è l'energia per $\mu = 0$, cioè la funzione (62,5). La derivata seconda del secondo termine rispetto alla temperatura dà, evidentemente, lo sbalzo cercato della derivata del calore specifico. Dopo un calcolo troviamo

$$\Delta \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_V = -\frac{6\pi^2\hbar^6}{g^2m^3V^2} \left[N_0 \left(\frac{1}{T} \frac{\partial N_0}{\partial T} \right)^2 \right]_{T=T_0} = -3{,}66 \frac{N}{T_0}. \tag{2}$$

Il valore della derivata $(\partial C_v/\partial T)_V$ per $T = T_0 - 0$ è, in accordo con la (62,5), $+2{,}89 N/T_0$, e per $T = T_0 + 0$ vale, quindi, $-0{,}77\ N/T_0$.

---

[1]) Sottolineiamo però che un tale comportamento del calore specifico è il risultato del fatto che l'interazione tra le particelle del gas è completamente trascurata; la situazione cambia non appena si introduca un'interazione anche se debole.

§ 63. *Irraggiamento nero*

Uno degli oggetti principali dell'applicazione della statistica di Bose è l'irraggiamento elettromagnetico in equilibrio termico o il cosiddetto *irraggiamento nero.*

Si può considerare l'irraggiamento nero come un gas composto di fotoni. La linearità delle equazioni dell'elettrodinamica riflette il fatto che i fotoni non interagiscono tra loro (principio di sovrapposizione per il campo elettromagnetico), cosicché il gas di fotoni è perfetto. Essendo intero il momento angolare dei fotoni, questo gas è regolato dalla statistica di Bose.

Se l'irraggiamento avviene non nel vuoto, ma in un mezzo materiale, perché il gas di fotoni sia perfetto è necessario anche che sia debole l'interazione tra l'irraggiamento e la materia. Questa condizione si verifica nel gas (per tutto lo spettro di irraggiamento, tranne che per le frequenze vicine alle linee di assorbimento della materia); per le materie molto dense essa può essere verificata solo a temperature molto alte.

Bisogna tener presente che la presenza di una pur piccola quantità di materia è in generale indispensabile perché l'equilibrio termico possa stabilirsi nell'irraggiamento, in quanto si può considerare completamente assente l'interazione tra i fotoni[1]).

Il meccanismo che garantisce l'equilibrio consiste nell'assorbimento e nell'emissione di fotoni da parte della materia. Questo dà al gas di fotoni una particolarità specifica essenziale: in esso il numero N di particelle è una grandezza variabile e non una costante assegnata come nel gas ordinario. Pertanto N deve essere determinato dalla condizione di equilibrio termico. Richiedendo che l'energia libera del gas sia minima (per T e V dati), otteniamo come una delle condizioni necessarie $\partial F/\partial N = 0$. Ma poiché $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu$ troviamo che il potenziale chimico del gas di fotoni è uguale a zero

$$\mu = 0. \tag{63,1}$$

La distribuzione dei fotoni nei diversi stati quantistici con determinati valori dell'impulso $\hbar\mathbf{k}$ ed energie $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$ (e con determinate polarizzazioni) è data, quindi, dalla formula (54,2) con $\mu = 0$

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \tag{63,2}$$

È la cosiddetta *distribuzione di Planck.*

---

[1]) Consideriamo completamente trascurabile l'interazione (diffusione della luce da parte della luce) dovuta alla possibilità di comparsa di coppie elettrone-positrone virtuali.

Assumendo il volume sufficientemente grande, passiamo nel solito modo (vedi II, § 52) dalla distribuzione discreta delle frequenze proprie dell'irraggiamento a quella continua. Il numero di oscillazioni con le componenti del vettore d'onda **k** negli intervalli $d^3k = dk_x dk_y dk_z$ è uguale a $Vd^3k/(2\pi)^3$, e il numero di oscillazioni per le quali il modulo del vettore d'onda si trova nell'intervallo dk è quindi

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk.$$

Introducendo la frequenza $\omega = ck$ e moltiplicando per 2 (due direzioni indipendenti della polarizzazione delle oscillazioni), otteniamo il numero di stati quantistici di fotoni con le frequenze comprese nell'intervallo tra ω e $\omega + d\omega$

$$\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{63,3}$$

Moltiplicando la distribuzione (63,2) per questa grandezza, troviamo il numero di fotoni in questo intervallo di frequenze

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \tag{63,4}$$

e moltiplicando ancora per $\hbar\omega$ otteniamo l'energia di irraggiamento compresa in questo settore dello spettro

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \tag{63,5}$$

Questa formula che dà la distribuzione spettrale dell'energia dell'irraggiamento nero è detta *formula di Planck*[1]). Espressa in funzione delle lunghezze d'onda $\lambda = 2\pi c/\omega$ essa assume la forma

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 c\hbar V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{2\pi\hbar c/T\lambda} - 1}. \tag{63,6}$$

Per piccole frequenze ($\hbar\omega \ll T$) la formula (63,5) dà

$$dE_\omega = V \frac{T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \tag{63,7}$$

(*formula di Rayleigh — Jeans*).
Richiamiamo l'attenzione sul fatto che essa non contiene la costante quantistica $\hbar$ e può essere ottenuta moltiplicando il numero di oscillazioni proprie (63,3) per T; in questo senso essa corrisponde alla statistica classica in cui a ogni grado di libertà oscillatorio deve corrispondere l'energia T (legge dell'equipartizione, § 44).

---

[1]) La scoperta di questa legge, fatta da *M. Planck* nel 1900, diede origine alla creazione della teoria quantistica.

Nel caso limite opposto di alte frequenze ($\hbar\omega \gg T$) la formula (63,5) dà

$$dE_\omega = V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/T} d\omega \tag{63,8}$$

(*formula di Wien*).

Nella fig. 7 è rappresentato il grafico della funzione $x^3/(e^x - 1)$ corrispondente alla distribuzione (63,5).

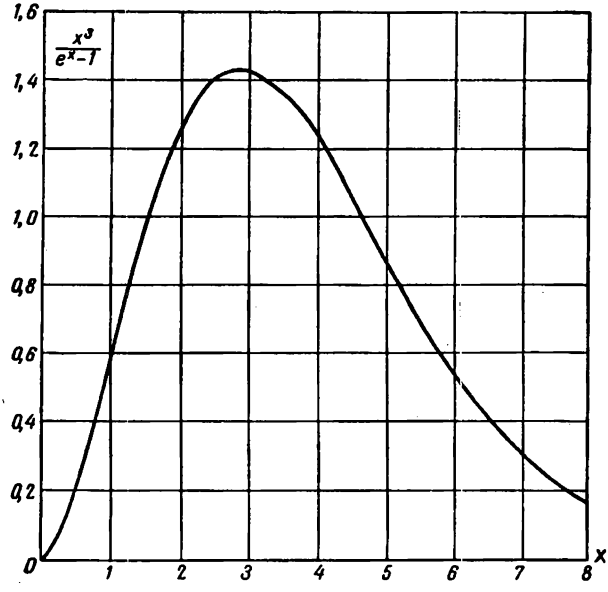

Fig. 7

La densità della distribuzione spettrale dell'energia dell'irraggiamento nero secondo le frequenze $dE_\omega/d\omega$ ha un massimo per la frequenza $\omega = \omega_m$, data dall'uguaglianza

$$\frac{\hbar\omega_m}{T} = 2{,}822. \tag{63,9}$$

Quindi, al crescere della temperatura il punto di massimo della distribuzione si sposta proporzionalmente a T verso frequenze più alte (*legge dello spostamento*)[1].

[1]) La densità della distribuzione secondo le lunghezze d'onda $dE_\lambda/d\lambda$ assume pure un massimo ma per un altro valore del rapporto analogo

$$2\pi\hbar c/T\lambda_m = 4{,}965.$$

Quindi, il punto di massimo (λ_m) della distribuzione secondo le lunghezze d'onda si sposta in modo inversamente proporzionale alla temperatura.

Calcoliamo le grandezze termodinamiche dell'irraggiamento nero. Per $\mu = 0$ l'energia libera F coincide con Ω (poiché $F = \Phi - PV = N\mu + \Omega$). In accordo con la formula (54,4), nella quale poniamo $\mu = 0$ e passiamo nel solito modo (con l'ausilio della (63,3)) dalla sommatoria all'integrazione, otteniamo

$$F = T\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T})\, d\omega. \tag{63,10}$$

Introducendo la variabile di integrazione $x = \hbar\omega/T$ e integrando per parti, otteniamo

$$F = -V\frac{T^4}{3\pi^2\hbar^3 c^3}\int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}.$$

L'integrale che qui figura è pari a $\pi^4/15$ (vedi la nota alle pagg. 194-195). Quindi,

$$F = -V\frac{\pi^2 T^4}{45(\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4. \tag{63,11}$$

Se T si misura in gradi, il coefficiente σ (*costante di Stefan — Boltzmann*) è pari a

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2} = 5{,}67\cdot 10^{-5}\,\frac{g}{\sec^3\cdot \mathrm{grad}^4}. \tag{63,12}$$

L'entropia è

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c}VT^3. \tag{63,13}$$

Essa è proporzionale al cubo della temperatura. L'energia totale dell'irraggiamento $E = F + TS$ è

$$E = \frac{4\sigma}{c}VT^4 = -3F. \tag{63,14}$$

Questa espressione si sarebbe potuta ottenere integrando direttamente la distribuzione (63,5). Quindi, l'energia totale dell'irraggiamento nero è proporzionale alla quarta potenza della temperatura (*legge di Boltzmann*).

Per il calore specifico dell'irraggiamento abbiamo

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c}T^3 V. \tag{63,15}$$

Infine, la pressione

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c}T^4, \tag{63,16}$$

$$PV = \frac{E}{3}. \tag{63,17}$$

Come ci si aspettava per un gas di fotoni si ottiene la stessa espressione limite della pressione che per un gas elettronico ultrarelativistico (§ 61); la relazione (63,17) è una conseguenza diretta della dipendenza lineare ($\varepsilon = cp$) tra l'energia e l'impulso della particella.

Il numero totale di fotoni nell'irraggiamento nero è

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2\, d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{VT^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2\, dx}{e^x - 1}.$$

L'integrale che qui figura si esprime mediante ζ (3) (vedi la nota alle pagg. 194-195). Quindi,

$$N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V = 0{,}244 \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V. \qquad (63{,}18)$$

Per un'espansione (o compressione) adiabatica del gas di fotoni il volume e la temperatura risultano legati dalla relazione $VT^3 =$ $=$ costante. In virtú della (63,16), la pressione e il volume sono legati allora dalla relazione $PV^{4/3} =$ costante. Confrontando con la (61,8), vediamo che l'equazione dell'adiabatica di un gas di fotoni coincide (come c'era da aspettarsi) con l'adiabatica di un gas ultrarelativistico.

Consideriamo un corpo che si trovi in equilibrio termico con l'irraggiamento nero circostante. Il corpo riflette e assorbe continuamente i fotoni incidenti su di esso e, a sua volta, ne emette nuovi; all'equilibrio tutti questi processi sono mutuamente compensati in modo tale che la distribuzione dei fotoni secondo le frequenze e le direzioni resti in media invariata.

Data la totale isotropia dell'irraggiamento nero, ogni elemento del suo volume emette uniformemente un flusso di energia in tutte le direzioni. Poniamo

$$e_0(\omega) = \frac{1}{4\pi V} \frac{dE_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3 (e^{\hbar\omega/T} - 1)} \qquad (63{,}19)$$

la densità spettrale dell'irraggiamento nero, riferita all'unità di volume e all'intervallo unitario di angoli solidi. Allora la densità del flusso di energia nell'intervallo di frequenze $d\omega$, emesso da ogni punto nell'elemento di angolo solido do, sarà

$$ce_0(\omega)\, do\, d\omega.$$

Pertanto l'energia d'irraggiamento (nell'intervallo di frequenze $d\omega$) che cade nell'unità di tempo sull'unità di superficie del corpo formando un angolo θ con la sua normale, è

$$ce_0(\omega) \cos\theta\, do\, d\omega, \quad do = 2\pi \operatorname{sen}\theta\, d\theta.$$

Indichiamo con $A(\omega, \theta)$ il *potere assorbente* del corpo in funzione della frequenza dell'irraggiamento e della direzione incidente; questa grandezza si determina come una parte dell'energia di irrag-

giamento incidente sulla superficie del corpo e assorbita da questo, in un dato intervallo di frequenze (questa parte non include l'irraggiamento che attraversa il corpo, qualora esso sia presente). Allora la quantità di irraggiamento assorbito (al secondo da 1 cm² della superficie) è

$$ce_0(\omega)\, A(\omega, \theta) \cos\theta \; do \; d\omega. \qquad (63,20)$$

Supponiamo che il corpo non diffonda irraggiamento e non produca fluorescenza, cioè che la riflessione avvenga senza cambiamento dell'angolo θ e della frequenza. Assumiamo inoltre che l'irraggiamento non attraversi il corpo; in altre parole, che tutto l'irraggiamento non riflesso venga completamente assorbito. Allora la quantità di irraggiamento (63,20) deve essere compensata dall'irraggiamento emesso dal corpo stesso nelle stesse direzioni e con le stesse frequenze. Indicando l'intensità di emissione (da 1 cm² della superficie) con $J(\omega, \theta)\, d\omega do$ ed uguagliandola all'energia assorbita, otteniamo la seguente relazione:

$$J(\omega, \theta) = ce_0(\omega)\, A(\omega, \theta) \cos\theta. \qquad (63,21)$$

Le funzioni $J(\omega, \theta)$ e $A(\omega, \theta)$ sono ovviamente diverse per i diversi corpi. Ma vediamo che il loro rapporto è indipendente dalle proprietà del corpo ed è una funzione universale della frequenza e della direzione

$$\frac{J(\omega, \theta)}{A(\omega, \theta)} = ce_0(\omega) \cos\theta$$

che è determinata dalla distribuzione dell'energia nello spettro dell'irraggiamento nero (a temperatura uguale a quella del corpo); questa asserzione costituisce il contenuto della cosiddetta *legge di Kirchhoff*.

Se il corpo diffonde la luce, la legge di Kirchhoff si deve formulare in modo piú limitato. Poiché la riflessione implica in questo caso un cambiamento dell'angolo θ, allora partendo dalla condizione di equilibrio si può richiedere solo che l'irraggiamento (a una data frequenza) assorbito in tutte le direzioni sia uguale all'irraggiamento totale emesso dal corpo in tutte le direzioni

$$\int J(\omega, \theta)\, do = ce_0(\omega) \int A(\omega, \theta) \cos\theta \, do. \qquad (63,22)$$

L'angolo θ cambia in generale anche nel caso in cui l'irraggiamento attraversa il corpo (a causa della rifrazione all'entrata e all'uscita dal corpo). In questo caso la relazione (63,22) deve essere integrata ancora una volta su tutta la superficie del corpo; le funzioni $A(\omega, \theta)$ e $J(\omega, \theta)$ dipendono allora non solo dal materiale di cui è composto il corpo, ma anche dalla sua forma e dal punto considerato sulla superficie.

Infine, se si ha una diffusione accompagnata da un cambiamento della frequenza (*fluorescenza*), la legge di Kirchhoff sussiste solo per gli integrali totali sia sulle direzioni che sulle frequenze di irraggiamento

$$\iint J(\omega, \theta)\, do\, d\omega = c \iint e_0(\omega)\, A(\omega, \theta) \cos\theta\, do\, d\omega. \qquad (63,23)$$

Un corpo che assorba completamente tutto l'irraggiamento incidente su di esso si chiama *corpo nero perfetto* [1]). Per definizione, per un tale corpo $A(\omega, \theta) = 1$ e il suo potere irraggiante è determinato completamente dalla funzione

$$J_0(\omega, \theta) = ce_0(\omega) \cos\theta \qquad (63,24)$$

che è la stessa per tutti i corpi neri perfetti. È da notare che l'intensità dell'irraggiamento di un corpo nero perfetto dipende in modo molto semplice dalla direzione: essa è proporzionale al coseno dell'angolo formato da questa direzione con la normale alla superficie del corpo. L'intensità totale dell'irraggiamento J_0 emesso da un corpo nero perfetto si ottiene integrando la (63,24) su tutte le frequenze e su tutti gli angoli solidi di una semisfera

$$J_0 = c \int_0^\infty e_0(\omega)\, d\omega \cdot \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos\theta \operatorname{sen}\theta\, d\theta = \frac{cE}{4V},$$

dove E è data dalla formula (63,14). Quindi,

$$J_0 = \sigma T^4, \qquad (63,25)$$

cioè l'intensità totale dell'irraggiamento emesso da un corpo nero perfetto è proporzionale alla quarta potenza della temperatura.

Consideriamo infine un irraggiamento che non si trovi in equilibrio termico, e può essere non in equilibrio sia la distribuzione spettrale dell'irraggiamento che la distribuzione in tutte le direzioni. Sia $e(\omega, \mathbf{n})\, d\omega\, do$ la densità spaziale dell'irraggiamento nell'intervallo spettrale $d\omega$ e supponiamo che la direzione del vettore d'onda $\mathbf{n}$ si trovi nell'elemento di angolo solido do. Si può introdurre il concetto di temperatura dell'irraggiamento in ogni piccolo intervallo di frequenze e di direzioni: è la temperatura per cui la densità $e(\omega, \mathbf{n})$ è pari al valore dato dalla formula di Planck, cioè

$$e(\omega, \mathbf{n}) = e_0(\omega).$$

---

[1]) Si può realizzare un tale corpo sotto forma di una cavità munita di un piccolo foro e con le pareti interne ben assorbenti. Ogni raggio incidente dall'esterno su questo foro potrebbe entrare nella cavità e uscirne solo dopo riflessioni multiple sulle pareti della cavità. Quindi, se il foro ha dimensioni sufficientemente piccole, la cavità assorbirà praticamente tutto l'irragiamento incidente sul foro e, di conseguenza, il foro sarà un corpo nero perfetto.

Indicando questa temperatura con $T_{\omega n}$, scriviamo

$$T_{\omega n} = \frac{\hbar\omega}{\ln\left\{1 + \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3}\frac{1}{e(\omega, \mathbf{n})}\right\}}. \tag{63,26}$$

Supponiamo un corpo nero perfetto irraggiante nello spazio circostante (vuoto). Supponiamo che l'irraggiamento si propaghi liberamente lungo i raggi rettilinei e che all'esterno del corpo non sia piú in equilibrio termico: esso non sarà isotropo in tutte le direzioni come deve essere l'irraggiamento in equilibrio. Poiché i fotoni si propagano nel vuoto non interagendo tra di loro, possiamo applicare rigorosamente il teorema di Liouville alla funzione di distribuzione dei fotoni nel loro spazio delle fasi, cioè secondo le coordinate e le componenti del vettore d'onda [1]). In accordo con questo teorema, la funzione di distribuzione resta costante lungo le traiettorie di fase. Ma la funzione di distribuzione coincide, a meno di un fattore dipendente dalla frequenza, con la densità spaziale $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ dell'irraggiamento per una data frequenza e direzione. Poiché neanche la frequenza dell'irraggiamento cambia nella sua propagazione, possiamo enunciare il seguente risultato importante: in ogni elemento di angolo solido in cui si propaga l'irraggiamento (a partire da un dato punto dello spazio), la densità dell'irraggiamento $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ sarà pari alla densità che aveva all'interno del corpo nero irraggiante, vale a dire alla densità $e_0(\omega)$ dell'irraggiamento nero. Tuttavia, mentre nell'irraggiamento all'equilibrio una tale densità esiste in tutte le direzioni, qui essa avrà luogo solo per un certo intervallo di direzioni.

Determinando la temperatura dell'irraggiamento non in equilibrio con l'ausilio della (63,26), possiamo esprimere altrimenti questo risultato, affermando che la temperatura $T_{\omega n}$ sarà uguale alla temperatura T del corpo nero irraggiante per tutte le direzioni in cui (in ogni dato punto dello spazio) esiste in generale un irraggiamento propagantesi. Se invece la temperatura si calcola a partire dalla densità media per tutte le direzioni, essa risulterà ovviamente minore della temperatura del corpo nero.

Tutti questi corollari del teorema di Liouville restano validi anche nel caso degli specchi riflettenti o delle lenti di rifrazione, se le condizioni di applicabilità dell'ottica geometrica sono effettivamente verificate. L'irraggiamento può essere focalizzato mediante lenti o specchi, cioè si può estendere l'area di direzioni in cui si propagano i raggi (in un dato punto dello spazio). Si può cosí aumentare la temperatura media dell'irraggiamento in questo punto; tuttavia, come risulta da quanto detto sopra, non si può in nessun modo renderla superiore alla temperatura del corpo nero emettente.

[1]) Considerando il caso limite dell'ottica geometrica, possiamo parlare delle coordinate del fotone.

Capitolo VI

SOLIDI

§ 64. *Solidi a basse temperature*

I solidi sono un altro oggetto cui si possono applicare con successo i metodi statistici di calcolo delle grandezze termodinamiche. La peculiarità caratteristica di questi corpi è che i loro atomi compiono solo delle piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio, che sono i nodi del reticolo cristallino. La mutua disposizione dei nodi corrispondente all'equilibrio termico del corpo è privilegiata rispetto alle altre disposizioni possibili e, quindi, è regolare. In altre parole, un corpo in equilibrio termico deve essere *cristallizzato*.

In accordo con la meccanica classica, tutti gli atomi allo zero assoluto sono immobili e la loro energia potenziale di interazione deve essere minima in equilibrio. Pertanto a temperature sufficientemente basse gli atomi devono in ogni caso compiere solo delle piccole oscillazioni, vale a dire che tutti i corpi devono essere solidi. Ma in realtà gli effetti quantistici possono causare delle eccezioni a questa regola. Tale è l'elio liquido, l'unica sostanza che resta liquida allo zero assoluto (a pressioni non troppo alte); tutte le altre sostanze si solidificano molto prima che gli effetti quantistici diventino sensibili in essi [1]).

Perché un corpo sia solido la sua temperatura deve essere piccola in ogni caso rispetto all'energia di interazione tra gli atomi (infatti, a temperature piú alte tutti i solidi fondono o si decompongono). Conseguentemente le oscillazioni degli atomi del solido attorno alla loro posizione di equilibrio sono sempre piccole.

Oltre ai cristalli, esistono in natura anche dei solidi *amorfi* in cui gli atomi oscillano attorno a punti caoticamente disposti. Dal punto di vista termodinamico, tali corpi sono metastabili e con il tempo si devono cristallizzare. Tuttavia i tempi di rilassamento sono in effetti cosí grandi che i corpi amorfi praticamente si comportano per un lungo tempo come corpi stabili. Tutti i calcoli che se-

---

[1]) Gli effetti quantistici sono importanti quando la lunghezza d'onda di De Broglie corrispondente all'agitazione termica degli atomi diventa confrontabile con le distanze tra gli atomi. Nell'elio liquido questo avviene per 2-3° K.

guono si riferiscono in misura uguale sia ai corpi cristallini che a quelli amorfi. L'unica differenza è che ai corpi amorfi, che non sono in equilibrio, è inapplicabile il teorema di Nernst e per $T \to 0$ la loro entropia tende a un valore diverso da zero. Pertanto, nel caso dei corpi amorfi, alla formula (64,7) dell'entropia, che verrà ricavata piú avanti, avremmo dovuto aggiungere una certa costante S_0 (e all'energia libera un termine corrispondente TS_0); questa costante poco essenziale che, in particolare, non incide sul calore specifico del corpo, sarà omessa.

L'entropia restante che non scompare per $T \to 0$ può essere osservata anche nei corpi cristallini in seguito al cosiddetto effetto di *ordinamento* dei cristalli. Se il numero di nodi di un reticolo cristallino in cui si possono trovare gli atomi di un dato tipo, coincide con il numero di questi atomi, nell'intorno di ogni nodo si trova un solo atomo; in altre parole, la probabilità che nell'intorno di ogni nodo si trovi un atomo (del tipo in questione) è pari a uno. Tali cristalli sono detti *completamente ordinati*. Esistono tuttavia dei cristalli che si possono trovare non solo nei « loro » posti (che occupano se sono completamente ordinati), ma anche in certi posti « altrui ». In questo caso, il numero di nodi in cui si può trovare l'atomo del tipo in esame, è maggiore del numero di questi atomi; è evidente allora che la probabilità che gli atomi del tipo in esame si trovino sia nei nodi vecchi che in quelli nuovi sarà diversa da uno.

Cosí, l'ossido di carbonio solido rappresenta un cristallo molecolare in cui la molecola CO può avere due orientazioni opposte che si ottengono l'una dall'altra per una mutua trasposizione degli atomi C ed O; il numero di posti che possono occupare gli atomi C (oppure O) è allora il doppio del numero di questi atomi.

All'equilibrio termodinamico completo allo zero assoluto, ogni cristallo deve essere completamente ordinato e gli atomi di ogni tipo devono occupare dei posti ben determinati [1]). Ma poiché il processo di riorganizzazione del reticolo è lento, in particolare alle basse temperature, un cristallo non completamente ordinato ad alta temperatura può di fatto restare tale anche a temperature molto basse. Un tale « congelamento » dei difetti di ordine conduce alla comparsa nell'entropia del cristallo di un residuo costante. Cosí, nell'esempio citato sopra del cristallo CO, se le molecole CO occupano

---

[1]) A essere rigorosi, questa affermazione è altrettanto valida se si trascurano gli effetti quantistici. Questi ultimi possono diventare importanti (per $T = 0$) se l'ampiezza delle oscillazioni nulle degli atomi nel reticolo è confrontabile con le distanze tra gli atomi. In un tale « cristallo quantistico » è, in linea di principio, possibile la situazione in cui nel suo stato fondamentale (stato per $T = 0$) il numero di nodi sia maggiore del numero di atomi. I difetti « nulli » (le vacanze libere) che si verificano quindi nel reticolo non sono però localizzati in determinati nodi (come è per il cristallo « classico ») e rappresentano una proprietà collettiva del reticolo senza violarne la periodicità rigorosa. Vedi *A. F. Andreev, I. M. Lifšits*, ŽETF 56, 2057, 1969.

con equaprobabilità le due orientazioni, l'entropia residuale sarà pari a $S_0 = \ln 2$.

Sia N il numero di celle elementari del reticolo cristallino e sia ν il numero di atomi in una cella. Allora il numero totale di atomi è $N\nu$. Del numero totale $3N\nu$ di gradi di libertà tre corrispondono al moto di traslazione e tre al moto di rotazione del corpo. Pertanto il numero di gradi di libertà vibratori è $3N\nu - 6$; ma essendo $3N\nu$ una quantità molto grande, si può trascurare il numero 6 e ritenere il numero di gradi di libertà vibratori pari semplicemente a $3N\nu$.

Sottolineiamo che considerando i solidi trascureremo completamente i gradi di libertà « interni » (elettronici) degli atomi. Pertanto se questi gradi di libertà sono essenziali (come può essere, ad esempio, nei metalli), tutte le formule che seguono si riferiranno solo a quella parte (detta parte *reticolare*) delle grandezze termodinamiche del solido che è legata alle oscillazioni degli atomi. Per ottenere i valori totali di queste grandezze, si deve aggiungere alla parte reticolare la parte elettronica.

Dal punto di vista meccanico, un sistema con $3N\nu$ gradi di libertà vibratori si può considerare come un insieme di $3N\nu$ oscillatori indipendenti, ciascuno dei quali corrisponde a un'oscillazione normale. Le grandezze termodinamiche legate a un grado di libertà vibratorio sono state già calcolate al § 49. Queste formule ci permettono di scrivere immediatamente l'energia libera di un solido nella forma[1]).

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln (1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T}). \qquad (64,1)$$

La somma è estesa a tutte le $3N\nu$ oscillazioni normali enumerate con l'indice α[2]). Alla somma sulle oscillazioni si è associato il termine $N\varepsilon_0$ rappresentante l'energia di tutti gli atomi del solido nelle posizioni di equilibrio (piú precisamente, negli stati delle oscillazioni nulle); questo termine dipende dalla densità e non dalla temperatura $\varepsilon_0 = \varepsilon_0 (N/V)$.

Consideriamo il caso limite delle basse temperature. Per le piccole T nella somma su α hanno importanza i soli termini con basse frequenze: $\hbar\omega_\alpha \sim T$. Ma le oscillazioni a basse frequenze non sono altro che le *onde sonore* ordinarie. La lunghezza di un'onda sonora è legata alla frequenza mediante $\lambda \sim u/\omega$, dove u è la velocità del suono. Nelle onde sonore la lunghezza d'onda è grande rispetto alla costante a del reticolo ($\lambda \quad a$); questo vuol dire che $\omega \ll u/a$. In altre parole, le oscillazioni si possono considerare come le onde

---

[1]) La quantizzazione delle oscillazioni è stata usata per la prima volta da *Einstein* (1907) per calcolare le grandezze termodinamiche di un solido.

[2]) Nel seguito questa formula sarà rappresentata anche nella forma integrale; vedi la (71,7).

sonore a temperature

$$T \ll \frac{\hbar u}{a}. \tag{64,2}$$

Supponiamo che il solido sia isotropo (un solido amorfo). Come è noto (vedi VII, § 22) in un solido isotropo è possibile una propagazione delle onde sonore longitudinali (la cui velocità indichiamo con u_l) e delle onde trasversali con due direzioni indipendenti di polarizzazione (e con la stessa velocità di propagazione u_t). La frequenza di queste onde è legata al modulo del vettore d'onda **k** dalla relazione lineare $\omega = u_l k$ o $\omega = u_t k$.

Il numero di oscillazioni proprie nello spettro delle onde sonore il cui modulo del vettore d'onda sia compreso nell'intervallo dk e che abbiano una data polarizzazione è

$$V \frac{4\pi k^2\, dk}{(2\pi)^3},$$

dove V è il volume del solido. Ponendo per una delle tre polarizzazioni indipendenti $k = \omega/u_l$ e per le altre due $k = \omega/u_t$, si ha che il numero delle oscillazioni nell'intervallo $d\omega$ è uguale a

$$V \frac{\omega^2\, d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}\right). \tag{64,3}$$

Introduciamo una velocità media del suono $\bar{u}$ per mezzo della formula

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3}.$$

Allora l'espressione (64,3) assume la forma

$$V \frac{3\omega^2\, d\omega}{2\pi^2 \bar{u}^3}. \tag{64,4}$$

In questa forma essa è applicabile non solo ai corpi isotropi ma anche ai cristalli; in questo caso, con $\bar{u} = \bar{u}\,(V/N)$ bisogna intendere la velocità media di propagazione del suono nel cristallo. Per determinare la legge che dà la media, bisogna risolvere i problemi della teoria della elasticità relativi alla propagazione del suono in un cristallo di simmetria data[1]).

Con l'ausilio dell'espressione (64,4) passiamo nella (64,1) dalla sommatoria all'integrazione ed otteniamo (in conseguenza della

$$F = N\varepsilon_0 + T \frac{3V}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^\infty \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/T}\right) \omega^2\, d\omega \tag{64,5}$$

[1]) Ricordiamo che in un mezzo anisotropo esistono, in generale, tre diversi rami dello spettro delle onde sonore in ciascuno dei quali la velocità di propagazione è una funzione della direzione (vedi VII, § 22).

convergenza rapida dell'integrale per le piccole T si púo integrare da 0 a ∞). Questa espressione (a prescindere dal termine $N\varepsilon_0$) differisce dalla formula (63,10) dell'energia libera dell'irraggiamento nero solo per la sostituzione della velocità della luce c con la velocità del suono $\bar{u}$ e per il fattore supplementare 3/2. Una tale analogia è qui del tutto naturale. Infatti, la frequenza delle oscillazioni sonore è legata al vettore d'onda dalla stessa relazione lineare valida per i fotoni. Quanto agli interi v_α nei livelli di energia $\Sigma v_\alpha \hbar\omega_\alpha$ di un sistema di oscillatori sonori, essi possono essere considerati come numeri di occupazione dei diversi stati quantistici con le energie $\varepsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha$ e, inoltre, i valori di questi numeri sono arbitrari (come nella statistica di Bose). La comparsa del fattore supplementare 3/2 nella (64,5) è dovuta al fatto che le oscillazioni sonore hanno tre direzioni possibili di polarizzazione in luogo delle due dei fotoni.

Quindi, senza rifare i calcoli, possiamo utilizzare l'espressione (63,11) ricavata al § 63 per l'energia libera dell'irraggiamento nero sostituendovi c con $\bar{u}$ e moltiplicandola per 3/2. L'energia libera del solido è quindi

$$F = N\varepsilon_0 - V\frac{\pi^2 T^4}{30(\hbar\bar{u})^3}. \tag{64,6}$$

L'entropia del solido è

$$S = V\frac{2\pi^2 T^3}{15(\hbar\bar{u})^3}, \tag{64,7}$$

la sua energia

$$E = N\varepsilon_0 + V\frac{\pi^2 T^4}{10(\hbar\bar{u})^3} \tag{64,8}$$

e il calore specifico

$$C = \frac{2\pi^2}{5(\hbar\bar{u})^3}T^3 V. \tag{64,9}$$

Quindi, il calore specifico di un solido alle basse temperature è proporzionale al cubo della temperatura (*P. Debye*, 1912)[1]. Scriviamo qui il calore specifico semplicemente come C (senza distinguere C_v e C_p) poiché alle basse temperature la differenza $C_p - C_v$ è un infinitesimo di ordine piú elevato del calore specifico stesso (vedi il § 23; nel caso considerato $S \backsim T^3$ e quindi $C_p - C_v \backsim T^7$).

Per i solidi con un reticolo cristallino semplice (elementi e composti) la legge T^3 per il calore specifico comincia di fatto a verificar-

[1]) Ricordiamo che in presenza di « gradi di libertà elettronici » queste formule determinano solo la parte reticolare delle grandezze termodinamiche. Ma anche in presenza di una parte elettronica (nei metalli) quest'ultima si fa sentire, per esempio, nel calore specifico solo a temperature di qualche grado.

si a temperature dell'ordine di qualche decina di gradi. Per solidi con reticolo composto questa legge si verifica solo a temperature molto piú basse.

§ 65. *Solidi ad alte temperature*

Passiamo ora al caso limite opposto delle alte temperature (dell'ordine di grandezza di $T \gg \hbar u/a$, dove a è la costante del reticolo). In questo caso si può porre

$$1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \approx \frac{\hbar\omega_\alpha}{T},$$

e la formula (64,1) diventa

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_\alpha \ln \frac{\hbar\omega_\alpha}{T}. \tag{65,1}$$

Nella somma su α ci sono in tutto $3N\nu$ addendi; introduciamo la frequenza « media geometrica » $\bar{\omega}$ in accordo con la definizione

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3N\nu} \sum_\alpha \ln \omega_\alpha. \tag{65,2}$$

Allora per l'energia libera del solido otteniamo la formula

$$F = N\varepsilon_0 - 3N\nu T \ln T + 3N\nu T \ln \hbar\bar{\omega}. \tag{65,3}$$

La frequenza media $\bar{\omega}$, cosí come $\bar{u}$ è una certa funzione della densità: $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N)$.

Dalla (65,3) ricaviamo l'energia del solido $E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu T. \tag{65,4}$$

Il caso delle alte temperature corrisponde allo studio classico delle oscillazioni degli atomi; è perciò naturale che la formula (65,4) sia in pieno accordo con la legge dell'equipartizione (§ 44): a ciascuno dei $3N\nu$ gradi di libertà vibratori corrisponde nell'energia una frazione di T (a prescindere dalla costante $N\varepsilon_0$).

Il calore specifico è

$$C = Nc = 3N\nu, \tag{65,5}$$

dove $c = 3\nu$ è il calore specifico di una cella. Scriviamo di nuovo il calore specifico semplicemente come C tenendo conto che nei solidi la differenza tra C_p e C_v è in generale trascurabile (vedi la fine del § 67).

Quindi, a temperature sufficientemente alte il calore specifico di un solido è costante e dipende solo dal numero di atomi del solido.

In particolare, il calore specifico dei diversi atomi deve essere lo stesso ($\nu = 1$) e pari a 3 con un semplice reticolo cristallino: la cosiddetta *legge di Dulong e Petit*. Alle temperature usuali questa legge risulta verificata per molti elementi. La formula (65,5) si verifica alle alte temperature anche per alcuni composti semplici; per i composti complicati questo valore limite del calore specifico non è in generale mai realizzabile (il corpo fonde o si decompone prima).

Sostituendo la (65,5) nella (65,3) e nella (65,4), scriviamo l'energia libera e l'energia del solido nella forma

$$F = N\varepsilon_0 - NcT \ln T + NcT \ln \hbar\bar{\omega}, \tag{65,6}$$

$$E = N\varepsilon_0 + NcT. \tag{65,7}$$

L'entropia $S = -\partial F/\partial T$ è

$$S = Nc \ln T - Nc \ln \frac{\hbar\bar{\omega}}{e}. \tag{65,8}$$

È ovvio che la formula (65,1) può essere ricavata immediatamente dalla statistica classica partendo dalla formula generale (31,5)

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,\, q)/T}\, d\Gamma. \tag{65,9}$$

Nel caso del solido l'integrazione sulle coordinate si esegue nel seguente modo: ogni atomo è supposto giacente nell'intorno di un determinato nodo del reticolo e l'integrazione sulle sue coordinate è eseguita solo in un piccolo dominio attorno a questo nodo; è chiaro che tutti i punti di un dominio d'integrazione cosí definito corrispondono a stati fisicamente diversi e non occorre introdurre nessun fattore supplementare nell'integrale[1]).

Sostituiamo nella (65,9) l'energia espressa mediante le coordinate e gli impulsi delle oscillazioni normali

$$E(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2) \tag{65,10}$$

e scriviamo $d\Gamma$ nella forma

$$d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N\nu}} \prod_{\alpha} dp_\alpha\, dq_\alpha.$$

Allora l'integrale si separa in prodotto di $3N\nu$ integrali identici della forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\int \exp\left\{-\frac{p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2}{2T}\right\} dp_\alpha\, dq_\alpha = \frac{2\pi T}{\omega_\alpha},$$

[1]) Come si doveva fare nel caso di un gas in cui l'integrazione sulle coordinate di ciascuna particella è stata eseguita su tutto il volume (cfr. fine del § 31).

ed infine si ottiene la formula (65,1) (data la convergenza rapida dell'integrale, si può estendere l'integrazione in dq_α da $-\infty$ a $+\infty$).

A temperature sufficientemente alte (se però il solido non fonde o non si decompone a tali temperature) possono diventare sensibili gli effetti di anarmonicità delle oscillazioni degli atomi. Si può determinare nel seguente modo il carattere dell'influenza di questi effetti sulle grandezze termodinamiche del solido (cfr. calcoli analoghi per i gas al § 49). Tenendo conto dei termini successivi (dopo quelli quadratici) dello sviluppo dell'energia potenziale delle oscillazioni in serie di potenze di q_α, avremo

$$E(p, q) = f_2(p, q) + f_3(q) + f_4(q) + \ldots,$$

dove $f_2(p, q)$ è l'espressione armonica (65,10) (forma quadratica di q_α e p_α), e $f_3(q)$, $f_4(q)$, ... sono forme omogenee di tutte le coordinate q_α rispettivamente della terza, quarta, ecc. potenza. Ponendo nell'integrale statistico (65,9) $q_\alpha = q'_\alpha \sqrt{T}$, $p_\alpha = p'_\alpha \sqrt{T}$, otteniamo

$$Z = \int' e^{-E(p, q)/T} d\Gamma =$$

$$= T^{3Nv} \int' \exp\{-f_2(p', q') - \sqrt{T} f_3(q') - T f_4(q') - \ldots\} d\Gamma.$$

Si vede che nello sviluppo dell'espressione integranda in serie di potenze della temperatura, tutte le potenze dispari di $\sqrt{T}$ figureranno moltiplicate per le funzioni dispari delle coordinate che si annullano nell'integrazione sulle coordinate. Pertanto Z si rappresenterà come una serie $Z = Z_0 + TZ_1 + T^2Z_2 + \ldots$ contenente solo le potenze intere della temperatura. Sostituendo nella (65,9), il primo termine correttivo all'energia libera avrà quindi la forma

$$F_{\text{anarm}} = AT^2, \tag{65,11}$$

cioè sarà proporzionale al quadrato della temperatura. Nel calore specifico esso conduce a una correzione proporzionale alla prima potenza della temperatura[1]). Sottolineiamo che lo sviluppo in questione è di fatto lo sviluppo sempre in serie di potenze del rapporto piccolo T/ε_0 e, ovviamente, non in serie di potenze del rapporto $T/\hbar\bar{\omega}$ che, nel caso considerato, è grande.

PROBLEMI

1. Calcolare il lavoro massimo che si può ottenere da due solidi identici (a temperature T_1 e T_2) quando le loro temperature diventano uguali.

Soluzione. È analoga alla soluzione del problema 12 del § 43. Troviamo

$$|R|_{\max} = Nc(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2,$$

[1]) Questa correzione è sempre negativa e a ciò corrisponde $A > 0$ nella (65,11).

2. Calcolare il lavoro massimo che si può ottenere da un solido quando lo si raffredda da una temperatura T a quella dell'ambiente T_0 (a volume costante).

Soluzione. Applicando la formula (20,3), troviamo

$$|R|_{\max} = Nc(T - T_0) + NcT_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

§ 66. *Formula di interpolazione di Debye*

Abbiamo visto che in entrambi i casi limite, a temperature basse ed alte, risulta possibile eseguire un calcolo sufficientemente completo delle grandezze termodinamiche di un solido. Ma in un dominio intermedio un tale calcolo in forma generale è impossibile poiché la somma sulle frequenze nella (64,1) dipende essenzialmente dalla distribuzione concreta delle frequenze in tutto lo spettro delle oscillazioni del solido in esame.

In conseguenza di ciò presenta interesse la costruzione di un'unica formula di interpolazione che darebbe valori esatti delle grandezze termodinamiche in entrambi i casi limite. È ovvio che la soluzione del problema della costruzione di tale formula non è univoca. Tuttavia c'è da aspettarsi che una formula di interpolazione costruita in modo opportuno descriverà esattamente, almeno qualitativamente, il comportamento del solido in tutto il dominio intermedio.

La forma delle grandezze termodinamiche del solido alle basse temperature è determinata dalla distribuzione (64,4) delle frequenze nello spettro delle oscillazioni. Alle alte temperature è invece importante che siano eccitate tutte le $3N\nu$ oscillazioni. Pertanto costruendo la formula di interpolazione richiesta è opportuno partire da un modello in cui le frequenze siano distribuite su tutto lo spettro delle oscillazioni secondo la legge (64,4) (che in realtà è valida solo per le basse frequenze) e che lo spettro partendo da $\omega = 0$ si interrompa per una certa frequenza, finita, $\omega = \omega_m$; questa ultima è determinata dalla condizione di uguaglianza del numero totale di oscillazioni al valore esatto di $3N\nu$

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int_0^{\omega_m} \omega^2\, d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2\bar{u}^3} = 3N\nu,$$

da cui

$$\omega_m = \bar{u}\left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V}\right)^{1/3}. \tag{66,1}$$

Quindi, la distribuzione delle frequenze nel modello considerato è data dalla formula

$$9N\nu\frac{\omega^2\, d\omega}{\omega_m^3} \qquad (\omega \leqslant \omega_m) \tag{66,2}$$

che fornisce il numero di oscillazioni con frequenze comprese nell'intervallo $d\omega$ ($\bar{u}$ è espressa in funzione di ω_m).

Passando nella (64,1) dalla somma all'integrale, otteniamo ora

$$F = N\varepsilon_0 + T\frac{9N\nu}{\omega_m^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2 \ln(1-e^{-\hbar\omega/T})\,d\omega.$$

Introduciamo la cosiddetta *temperatura di Debye* o *temperatura caratteristica del solido* Θ, definendola come

$$\Theta = \hbar\omega_m \tag{66,3}$$

(Θ è ovviamente una funzione della densità del solido). Allora

$$F = N\varepsilon_0 + 9N\nu T\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\Theta/T} z^2 \ln(1-e^{-z})\,dz. \tag{66,4}$$

Integrando per parti e introducendo la *funzione di Debye*

$$D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{z^3\,dz}{e^z-1}, \tag{66,5}$$

si può riscrivere questa formula come segue:

$$F = N\varepsilon_0 + N\nu T\left[3\ln(1-e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]. \tag{66,6}$$

Di qui ricaviamo l'energia $E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$:

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu T D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{66,7}$$

e il calore specifico

$$C = 3N\nu\left\{D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T}D'\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right\}. \tag{66,8}$$

La fig. 8 rappresenta la curva della dipendenza di $C/3N\nu$ da T/Θ.

Le formule (66,6-8) sono le formule di interpolazione richieste per le grandezze termodinamiche del solido (*P. Debye*, 1912).

È facile vedere che in entrambi i casi limite queste formule danno effettivamente dei risultati esatti. Per $T \ll \Theta$ (basse temperature) l'argomento Θ/T della funzione di Debye è grande. In prima approssimazione, si può sostituire x con ∞ nel limite superiore dell'integrale che definisce nella (66,5) la funzione $D(x)$; l'integrale definito che si ottiene è uguale a $\pi^4/15$, cosicché[1])

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3} \qquad (x \gg 1).$$

---

[1]) Sostituendo l'integrale $\int_0^x$ con $\int_0^\infty - \int_x^\infty$, sviluppando $(e^z-1)^{-1}$ nell'espressione integranda del secondo integrale in serie di potenze di e^{-z} e integrando termine a termine, troviamo che per $x \gg 1$

$$D(x) = \frac{\pi^4}{5x^3} - 3e^{-x}\left\{1 + O\left(\frac{1}{x}\right)\right\}.$$

Il valore che figura nel testo è quindi valido a meno dei termini esponenzialmente piccoli.

Sostituendo nella (66,8), otteniamo

$$C = \frac{12N\nu\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \tag{66,9}$$

che coincide con la (64,9). Per le alte temperature invece ($T \gg \Theta$) l'argomento della funzione di Debye è piccolo; per $x \ll 1$, in prima approssimazione, si ha $D(x) \approx 1$[1]) e dalla (66,8) si ottiene $C = 3N\nu$, il che di nuovo è in pieno accordo con il risultato (65,5) ottenuto prima[2]).

È opportuno indicare che l'andamento reale della funzione $D(x)$ fa sí che la grandezza relativa T e $\Theta/4$ diventino il criterio di appli-

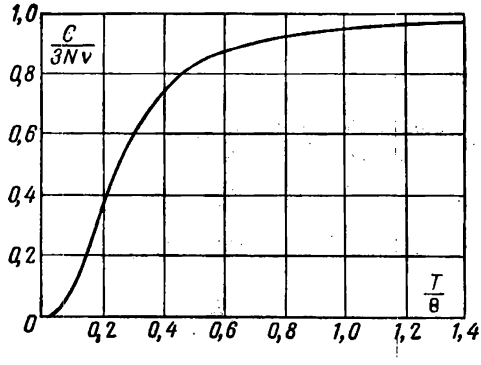

Fig. 8

cabilità delle leggi limite al calore specifico: si può cioè considerare il calore specifico costante per $T \gg \Theta/4$ e proporzionale a T^3 per $T \ll \Theta/4$[3]).

---

[1]) Per $x \ll 1$ lo sviluppo diretto dell'espressione integranda in serie di potenze di x e l'integrazione termine a termine danno

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \ldots$$

[2]) Il calore specifico alle alte temperature è dato, a meno del termine successivo dello sviluppo, dalla formula

$$C = 3N\nu\left\{1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\right\}.$$

[3]) A titolo di esempio diamo i valori di Θ per alcune sostanze, ottenuti a partire dai loro calori specifici: Pb:90°, Ag:210°, Al:400°, KBr:180°, NaCl:280°; il valore di Θ è particolarmente alto per il diamante: $\sim$2000°.

In accordo con la formula di Debye, il calore specifico è una funzione universale del rapporto Θ/T. In altre parole, secondo questa formula i calori specifici dei diversi corpi devono essere gli stessi se i corpi si trovano, come si dice, in *stati corrispondenti*, cioè se hanno gli stessi rapporti Θ/T.

La formula di Debye descrive bene (in misura in cui lo si può in generale richiedere a una funzione di interpolazione) l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura solo per alcuni solidi con reticoli cristallini semplici: la maggior parte degli elementi ed alcuni composti semplici (per esempio, i sali aloidi). Essa è infatti inapplicabile a solidi di struttura piú complicata, il che è del tutto naturale in quanto lo spettro delle oscillazioni di tali solidi è estremamente complicato.

§ 67. *Dilatazione termica dei solidi*

Il termine proporzionale a T^4 nell'energia libera (64,6) alle basse temperature può essere considerato come piccola correzione a $F_0 = N\varepsilon_0 (V/N)$. D'altra parte, la piccola correzione all'energia libera (per V e T dati) è pari alla piccola correzione (per P e T dati) al potenziale termodinamico Φ (vedi la (15,12)). Pertanto si può immediatamente scrivere

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 T^4 V_0(P)}{30(\hbar\bar{u})^3}. \tag{67,1}$$

$\Phi_0(P)$ è qui la parte del potenziale termodinamico indipendente dalla temperatura, $V_0(P)$ il volume espresso in funzione della pressione dalla relazione $P = -\partial F_0/\partial V = -N d\varepsilon_0/dV$, e $\bar{u} = \bar{u}(P)$ la velocità media del suono espressa in funzione della pressione mediante la stessa relazione. La dipendenza del volume del solido dalla temperatura è determinata da $V = \partial\Phi/\partial P$

$$V = V_0(P) - \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3}\frac{d}{dP}\left(\frac{V_0}{\bar{u}^3}\right). \tag{67,2}$$

Il coefficiente di dilatazione termica è

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{2\pi^2 T^3}{15\hbar^3 V_0}\frac{d}{dP}\left(\frac{V_0}{\bar{u}^3}\right). \tag{67,3}$$

Si vede che alle basse temperature il coefficiente è proporzionale al cubo della temperatura. Questo fatto è, del resto, evidente a priori dal teorema di Nernst (§ 23) e dalla legge T^3 per il calore specifico.

Analogamente alle alte temperature consideriamo il secondo e il terzo termine nella (65,6) come la piccola correzione al primo (perché il corpo sia solido deve essere in ogni caso $T \ll \varepsilon_0$) e otteniamo

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT\ln T + NcT\ln\hbar\bar{\omega}(P). \tag{67,4}$$

Da cui

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \tag{67,5}$$

Il coefficiente di dilatazione termica è

$$\alpha = \frac{Nc}{V_0\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \tag{67,6}$$

Esso risulta indipendente dalla temperatura.

All'aumentare della pressione gli atomi nel solido si avvicinano, l'ampiezza delle loro oscillazioni (per lo stesso valore dell'energia) diminuisce; in altre parole, la frequenza cresce. Pertanto si ha $d\bar{\omega}/dP > 0$, cosicché anche $\alpha > 0$, cioè all'aumentare della temperatura i solidi si dilatano. Ragionamenti analoghi mostrano che il coefficiente α della formula (67,3) è pure positivo.

Infine, utilizziamo la legge degli stati corrispondenti indicata alla fine del paragrafo precedente. L'affermazione secondo la quale il calore specifico è una funzione solo del rapporto T/Θ è equivalente all'affermazione che, per esempio, il potenziale termodinamico è una funzione della forma

$$\Phi = \Phi_0(P) + \Theta f\left(\frac{T}{\Theta}\right). \tag{67,7}$$

In questo caso, il volume è

$$V = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP}\left(f - \frac{T}{\Theta} f'\right)$$

e il coefficiente di dilatazione termica

$$\alpha = -\frac{T}{V_0\Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''.$$

In modo analogo troviamo la funzione termica $W = \Phi - T\,(\partial\Phi/\partial T)$ e il calore specifico $C = \partial W/\partial T$

$$C = -\frac{T}{\Theta} f''.$$

Confrontando le due espressioni (per C e per α), otteniamo la seguente relazione:

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{d\Theta}{dP}. \tag{67,8}$$

Quindi, nei limiti di applicabilità della legge degli stati corrispondenti, il rapporto tra il coefficiente di dilatazione termica e il calore specifico del solido non dipende dalla temperatura (*legge di Grüneisen*).

Abbiamo già accennato sopra che nei solidi la differenza tra i calori specifici C_p e C_v è molto piccola. Per le basse temperature, questa è una conseguenza generale del teorema di Nernst che si riferisce in generale a tutti i solidi. Per le alte temperature, utilizzando la relazione termodinamica (16,9), troviamo

$$C_p - C_v = -T\alpha^2 V_0^2 \Big/ \frac{dV_0}{dP},$$

dove $\alpha = \alpha(P)$ è il coefficiente di dilatazione termica (67,6). Si vede che la differenza $C_p - C_v$ è proporzionale a T; questo significa in realtà che il suo sviluppo in serie di potenze di T/ε_0 inizia dal termine del primo ordine, mentre lo sviluppo del calore specifico stesso inizia da un termine nullo (costante). Ne segue che alle alte temperature nei solidi si ha $C_p - C_v \ll C$.

§ 68. *Cristalli fortemente anisotropi*

Alla fine del § 66 è stato detto che la formula di Debye è di fatto inapplicabile a cristalli di struttura complicata. Ne fanno parte, in particolare, le strutture cristalline fortemente anisotrope del tipo « a strati » e « a catena ». I primi si possono descrivere come cristalli composti di strati paralleli di atomi in cui l'energia di interazione tra gli atomi all'interno di ogni strato è grande rispetto all'energia di legame degli strati vicini. Analogamente le strutture a catena sono costituite di catene parallele di atomi legate in modo relativamente debole tra di loro. Lo spettro delle vibrazioni sonore di tali cristalli sarà caratterizzato non da una ma da piú temperature di Debye, diverse per l'ordine di grandezza. La legge T^3 per il calore specifico si verifica allora solo a temperature basse rispetto alla temperatura minima di Debye; nei domini intermedi compaiono nuove leggi limite (*I. M. Lifšits*, 1952).

Iniziamo dal caso delle strutture stratificate. Un tale reticolo ha una rigidità maggiore rispetto alle oscillazioni degli atomi nel piano degli strati (che prendiamo come piano xy); quanto alle rigidità del reticolo rispetto alle oscillazioni degli strati, come insiemi oscillanti gli uni rispetto agli altri, sono molto piccole. Queste proprietà conducono al carattere della dipendenza della frequenza dal vettore d'onda (legge di dispersione) nei tre rami dello spettro delle onde sonore dato dalle seguenti formule, che scriviamo qui partendo dall'ipotesi che il cristallo sia a simmetria esagonale:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= U_1^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2, \qquad & \omega_2^2 &= U_2^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2, \\ \omega_3^2 &= u_3^2\varkappa^2 + u_4^2 k_z^2 \qquad & (\varkappa^2 &= k_x^2 + k_y^2), \end{aligned} \tag{68,1}$$

dove U_1, $U_2 \gg u_3$, u_4. Le velocità di propagazione U_1, U_2 si riferiscono qui alle oscillazioni degli atomi nel piano degli strati, u_3 (nei rami ω_1 e ω_2) alle oscillazioni di scostamento degli strati gli uni

rispetto agli altri, u_4 alle oscillazioni della distanza relativa tra gli strati[1]).

Ma le espressioni (68,1) non sono ancora sufficienti per studiare le proprietà termiche del cristallo. Queste espressioni sono in realtà solo i primi termini dello sviluppo delle funzioni ω^2 (**k**) in serie di potenze del vettore d'onda. Essendo però « anomalmente » piccoli alcuni coefficienti nei termini quadratici di questi sviluppi, anche i termini successivi, del quarto ordine, cominciano a giocare un ruolo importante[2]). Per esplicitarne la forma, osserviamo che se fosse trascurato completamente il legame tra gli strati le leggi della dispersione avrebbero la forma

$$\omega_1^2 = U_1^2\varkappa^2, \quad \omega_2^2 = U_2^2\varkappa^2, \quad \omega_3^2 = \gamma^2\varkappa^4. \tag{68,2}$$

Le frequenze ω_1 e ω_2 corrispondono alle oscillazioni longitudinali nel piano degli strati, e la frequenza ω_3 a quelle trasversali che, in questo caso, rappresentano le onde di flesso degli strati considerati come lamine sottili elastiche libere (cfr. VII, § 25). Quindi, trascurando nei termini del quarto ordine i piccoli addendi dipendenti dal legame tra gli strati, scriviamo finalmente la legge della dispersione delle onde nella forma

$$\omega_{1,2}^2 = U_{1,2}^2\varkappa^2 + u_3^2k_z^2, \quad \omega_3^2 = u_3^2\varkappa^2 + u_4^2k_z^2 + \gamma^2\varkappa^4. \tag{68,3}$$

Assumeremo che $U_1 \sim U_2$, $u_3 \sim u_4$ e porremo per il piccolo rapporto $\eta \sim u/U$ che caratterizza la grandezza relativa dell'energia di legame tra gli strati rispetto all'energia di legame tra gli atomi in uno strato. Introduciamo anche la temperatura di Debye (o meglio, la piú grande delle temperature di Debye) $\Theta = \hbar\omega_m$, dove $\omega_m \sim \sim U/a$ è la frequenza limite delle oscillazioni « rigide » (a è la costante del reticolo); quanto alla frequenza limite delle oscillazioni « molli », essa è piccola rispetto a ω_m nel rapporto η. Infine, è naturale assumere che la frequenza limite delle onde di flesso sia dello

---

[1]) L'ipotesi della simmetria esagonale del cristallo non ha un'importanza di principio ed è fatta al solo scopo di rendere piú determinate le formule (68,1). Le velocità $U_1, \ldots, u_4$ si esprimono mediante i moduli di elasticità λ_{iklm} di un tale cristallo come segue:

$$U_1^2 = \lambda_{xyxy}/\rho, \quad U_2^2 = \lambda_{xxxx}/\rho, \quad u_3^2 = \lambda_{xzxz}/\rho, \quad u_4^2 = \lambda_{zzzz}/\rho,$$

dove ρ è la densità (queste formule si possono ottenere dalle espressioni ricavate nel problema del VII, § 23, sviluppandole in serie di potenze dei moduli λ_{xzxz}, λ_{zzzz}, che sono piccoli rispetto ai moduli λ_{xxxx}, λ_{xyxy} di un cristallo stratificato). Il carattere delle oscillazioni indicato nel testo è chiaro dal significato delle singole componenti del tensore λ_{iklm}.

[2]) L'equazione che determina la legge della dispersione delle onde è un'equazione algebrica rispetto a ω^2 (vedi il paragrafo seguente). Pertanto è proprio la funzione ω^2 (**k**) ad essere regolarmente sviluppata in serie di potenze di k_x, k_y, k_z. Essendo pari questa funzione (vedi § 69), lo sviluppo contiene i soli termini di potenze pari.

stesso ordine o minore che non ω_m; supponiamo che essa sia $\sim\omega_m$[1]. In queste condizioni esplicitiamo il carattere della dipendenza del calore specifico del cristallo dalla temperatura $T \ll \Theta$[2].

Tenendo conto del contributo delle vibrazioni sonore, l'energia libera del solido è data dalla formula

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_{\alpha=1}^{3}\int \ln\left(1-e^{-\hbar\omega_\alpha/T}\right)\frac{V\,dk_x\,dk_y\,dk_z}{(2\pi)^3}, \qquad (68,4)$$

dove la somma è estesa ai tre rami dello spettro e l'integrale a tutta la regione di variazione del vettore d'onda[3].

Se $T \gg \eta\Theta$, si può trascurare il legame tra gli strati e utilizzare rispettivamente lo spettro (68,2). Il contributo fondamentale all'energia libera proviene dal ramo « di flesso » ω_3. Data la convergenza rapida per $T \ll \Theta$, si può estendere l'integrazione in $dk_x dk_y$ da $-\infty$ a $+\infty$. Passando all'integrazione in $2\pi\varkappa d\varkappa$ troviamo con un'evidente sostituzione

$$\int_0^\infty \ln\left(1-e^{-\hbar\gamma\varkappa^2/T}\right)2\pi\varkappa\,d\varkappa = \frac{\pi T}{\hbar\gamma}\int_0^\infty \ln\left(1-e^{-x}\right)dx.$$

L'integrazione in dk_z (sulla regione $|k_z| \leqslant k_{z\,\max} \sim 1/a$) dà il fattore $\sim 1/a$ indipendente dalla temperatura. Come risultato troviamo che la parte di temperatura dell'energia libera è proporzionale a T^2 e che rispettivamente

$$C \backsim T \quad \text{per} \quad \eta\Theta \ll T \ll \Theta. \qquad (68,5)$$

Per $T \ll \eta\Theta$ bisogna scrivere negli integrali (68,3) per $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ le loro espressioni complete (68,4) e l'integrazione su tutte le componenti di $\mathbf{k}$ si può estendere da $-\infty$ a ∞. La dipendenza dell'energia libera dalla temperatura cosí ottenuta è sufficientemente complicata, ma in essa si possono individuare ancora due casi limite. Se $T \gg \eta^2\Theta$, il contributo fondamentale proviene di nuovo dal ramo ω_3 in cui si può omettere il termine in $\varkappa^2$, cioè scrivere

$$\omega_3^2 = u_4^2 k_z^2 + \gamma^2\varkappa^4.$$

Infatti, nell'integrale in $\varkappa d\varkappa$ il ruolo principale è svolto dai valori $\hbar\gamma\varkappa^2 \sim T$ e allora si ha $\hbar u\varkappa \sim \hbar u\,(T/\hbar\gamma)^{1/2} \sim T\,(\eta^2\Theta/T)^{1/2} \ll T$.

---

[1]) In altre parole, supponiamo che $\gamma \sim \omega_m a^2 \sim Ua$. Sottolineiamo che il coefficiente γ legato alla « rigidità trasversale » degli strati non si esprime con i soli moduli elastici $\lambda_{ikl m}$.

[2]) Per quanto riguarda le alte temperature, $T \gg \Theta$, esse rappresentano la regione classica in cui il calore specifico C è costante.

[3]) Cioè a una cella del reticolo inverso; vedi piú avanti la formula (71,7).

Ora troviamo

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} \ln\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar}{T}\sqrt{u_4^2k_z^2+\gamma^2\varkappa^4}\right)\right]2\pi\varkappa\, d\varkappa\, dk_z = \text{costante}\ \frac{T^2}{u_4\gamma},$$

e finalmente per il calore specifico si ha

$$C \backsim T^2 \quad \text{per} \quad \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta. \tag{68,6}$$

Infine, per $T \ll \eta^2\Theta$, possiamo convincercene allo stesso modo che nella (68,3) si può omettere il termine in $\varkappa^4$ dopo di che ritroviamo lo spettro sonoro (68,1) con una dipendenza lineare di ω da k e per il calore specifico si ottiene la legge di Debye

$$C \backsim T^3 \quad \text{per} \quad T \ll \eta^2\Theta. \tag{68,7}$$

Analogamente si possono considerare i cristalli di struttura a catena (la direzione delle catene si sceglie come l'asse z). In questo caso le leggi della dispersione nei tre rami dello spettro delle onde sonore hanno la forma

$$\omega_{1,2}^2 = u_{1,2}^2\varkappa^2 + u_3^2k_z^2 + \gamma^2k_z^4, \quad \omega_3^2 = u_3^2\varkappa^2 + U_4^2k_z^2, \tag{68,8}$$

dove ora $u_1, u_2, u_3 \ll U_4$[1]). Se l'interazione tra le catene è trascurata, le leggi (68,8) diventano

$$\omega_{1,2}^2 = \gamma^2k_z^4, \quad \omega_3^2 = U_4^2k_z^2;$$

il ramo ω_3 corrisponde alle oscillazioni longitudinali degli atomi nelle catene, e i rami ω_1 e ω_2 sono le onde di flesso delle catene, considerate come fili elastici. Ponendo $u_1 \sim u_2 \sim u_3$ ed introducendo ancora il piccolo parametro $\eta \sim u/U$ e la temperatura di Debye $\Theta \sim \sim \hbar U/a$, si possono ottenere le seguenti leggi limite della dipendenza del calore specifico dalla temperatura:

$$\begin{aligned} C &\backsim T^{1/2} \quad \text{per} \quad \eta\Theta \ll T \ll \Theta, \\ C &\backsim T^{5/2} \quad \text{per} \quad \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta, \\ C &\backsim T^3 \quad \text{per} \quad T \ll \eta^2\Theta. \end{aligned} \tag{68,9}$$

§ 69. *Oscillazioni di un reticolo cristallino*

Nei paragrafi precedenti abbiamo esaminato il movimento termico degli atomi del solido come un insieme delle piccole oscillazioni normali del reticolo cristallino. Studiamo ora in dettaglio le proprietà meccaniche di queste oscillazioni.

---

[1]) Per fissare le idee, qui si suppone ancora la simmetria esagonale, ma questa volta attorno alla direzione delle catene. Le velocità $u_1, \ldots, U_4$ si esprimono in funzione dei moduli di elasticità con le stesse formule citate nella nota alla pag. 231, ma ora i moduli λ_{xxxx}, λ_{xyxy}, λ_{xzxz} sono piccoli rispetto a λ_{zzzz}.

In ogni cella elementare del cristallo si trovano in generale piú atomi. Quindi ogni atomo va determinato assegnando la cella elementare in cui si trova e con il numero dell'atomo nella cella. Si può assegnare la posizione di una cella elementare con il raggio vettore $\mathbf{r}_n$ di un suo vertice; questo raggio vettore assume i valori

$$\mathbf{r}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{69,1}$$

dove n_1, n_2, n_3 sono interi, e $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ i periodi fondamentali del reticolo (lunghezze degli spigoli della cella elementare).

Indichiamo con $\mathbf{u}_s$ gli spostamenti degli atomi per oscillazioni, dove l'indice s enumera l'atomo nella cella ($s = 1, 2, \ldots, \nu$; ν è il numero di atomi nella cella). La lagrangiana del reticolo cristallino, come in un sistema meccanico di particelle che compiono piccole oscillazioni attorno alle posizioni di equilibrio (nodi del reticolo), ha la forma

$$L = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}s} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) - \frac{1}{2}\sum_{\substack{\mathbf{n}\mathbf{n}'\\ ss'}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\, u_{si}(\mathbf{n})\, u_{s'k}(\mathbf{n}'), \tag{69,2}$$

dove il « vettore » $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$, m_s sono le masse degli atomi, e i, k gli indici vettoriali che assumono i valori x, y, z (con gli indici ripetuti due volte si intende, come al solito, la somma). I coefficienti Λ dipendono solo dalle differenze $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$, poiché le forze di interazione tra gli atomi possono dipendere soltanto dalla posizione relativa delle celle del reticolo e non dalla loro posizione assoluta nello spazio. Questi coefficienti sono dotati della proprietà di simmetria

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = \Lambda_{ki}^{s's}(-\mathbf{n}) \tag{69,3}$$

che è evidente dalla forma della funzione (69,2).

Dalla lagrangiana (69,2) segue l'equazione del moto

$$m_s \ddot{u}_{si} = -\sum_{\mathbf{n}'s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\, u_{s'k}(\mathbf{n}'). \tag{69,4}$$

Notiamo che i coefficienti Λ sono legati tra loro da determinate relazioni esprimenti il fatto che per uno spostamento parallelo o per una rotazione del reticolo non compaiono forze agenti sugli atomi. Per uno spostamento parallelo tutte le $\mathbf{u}_s(\mathbf{n})$ sono costanti e, di conseguenza, deve essere

$$\sum_{\mathbf{n}s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = 0. \tag{69,5}$$

Non scriveremo qui i legami che seguono dall'invarianza rispetto alle rotazioni.

Cercheremo la soluzione dell'equazione (69,4) in forma di un'onda piana monocromatica

$$\mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = \mathbf{e}_s(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n} - \omega t)]. \tag{69,6}$$

L'ampiezza (complessa) $\mathbf{e}_s$ dipende solo dall'indice s, cioè è diversa per i diversi atomi nella stessa cella, ma non per gli atomi equivalenti nelle diverse celle. I vettori $\mathbf{e}_s$ determinano sia l'ampiezza delle oscillazioni che la direzione della loro *polarizzazione*.

Sostituendo la (69,6) nella (69,4), otteniamo

$$\omega^2 m_s e_{si} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}'s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\, e_{s'k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{n}'}).$$

Dividendo i due membri dell'uguaglianza per $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n})$ e sostituendo alla sommatoria su $\mathbf{n}'$ quella su $\mathbf{n}' - \mathbf{n}$, otteniamo

$$\sum_{s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})\, e_{s'k} - \omega^2 m_s e_{si} = 0, \tag{69,7}$$

dove si è posto

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} \Lambda_k^{ss'}(\mathbf{n}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}). \tag{69,8}$$

Il sistema (69,7) di equazioni algebriche lineari omogenee per le ampiezze ha soluzioni non nulle se sono soddisfatte le condizioni di compatibilità

$$\det|\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) - \omega^2 m_s \delta_{ik}\delta_{ss'}| = 0. \tag{69,9}$$

Poiché gli indici i, k assumono i 3 valori e gli indici s, s' i ν valori, l'ordine del determinante è 3ν, cosicché la (69,9) è un'equazione algebrica di grado 3ν rispetto a ω^2.

Ciascuna delle 3ν soluzioni di questa equazione determina la frequenza ω in funzione del vettore d'onda $\mathbf{k}$; questa dipendenza è detta *legge della dispersione* delle onde, e l'equazione (69,9) che la determina si chiama *equazione di dispersione*. Quindi, per ogni valore assegnato del vettore d'onda la frequenza può assumere nel caso generale i 3ν diversi valori. Si può dire che la frequenza è una funzione polidroma del vettore d'onda dotata di 3ν rami: $\omega = \omega_\alpha(\mathbf{k})$, dove l'indice α enumera i rami della funzione.

Dalla definizione (69,8) e dalle uguaglianze (69,3) segue che

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \Lambda_{ki}^{s's}(-\mathbf{k}) = [\Lambda_{ki}^{s's}(\mathbf{k})]^*. \tag{69,10}$$

In altre parole, le grandezze $\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$ costituiscono una matrice hermitiana, e il problema della risoluzione delle equazioni (69,7) è, dal punto di vista matematico, il problema della determinazione degli autovalori e dei corrispondenti « autovettori » di una tale matrice. Secondo le note proprietà di queste matrici, gli autovettori

corrispondenti ai diversi autovalori sono ortogonali. Nel caso considerato questo significa che

$$\sum_{s=1}^{\nu} m_s \mathbf{u}_s^{(\alpha)} \mathbf{u}_s^{(\alpha')*} = 0 \quad \text{per} \quad \alpha \neq \alpha', \tag{69,11}$$

dove l'indice (α) apposto al vettore di spostamento indica il ramo dello spettro delle oscillazioni cui si riferisce[1]). Le uguaglianze (69,11) esprimono la proprietà di ortogonalità delle polarizzazioni nei diversi rami dello spettro.

Data la simmetria delle equazioni meccaniche del moto rispetto all'inversione del tempo, se è possibile una propagazione di un'onda (69,6) è possibile la propagazione della stessa onda anche in direzione opposta. Ma questo cambiamento della direzione è equivalente al cambiamento del segno di $\mathbf{k}$. Quindi, la funzione $\omega(\mathbf{k})$ deve essere pari

$$\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}). \tag{69,12}$$

Il vettore d'onda delle oscillazioni del reticolo gode della seguente proprietà importante. Il vettore $\mathbf{k}$ figura nell'espressione (69,6) solo mediante il fattore esponenziale $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)$. Ma questo fattore non cambia in generale nella sostituzione

$$\mathbf{k} \to \mathbf{k} + \mathbf{b}, \quad \mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3, \tag{69,13}$$

dove $\mathbf{b}$ è un qualsiasi vettore del reticolo inverso ($\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ sono i suoi periodi fondamentali; p_1, p_2, p_3 sono interi)[2]). In altre parole, il vettore d'onda delle oscillazioni del reticolo è in realtà fisicamente non univoco: i valori di $\mathbf{k}$ che differiscono di $\mathbf{b}$ sono fisicamente equivalenti. La funzione $\omega(\mathbf{k})$ è periodica nel reticolo inverso

$$\omega(\mathbf{k} + \mathbf{b}) = \omega(\mathbf{k}),$$

e quindi è sufficiente considerare in ogni suo ramo i valori del vettore $\mathbf{k}$ compresi in un intervallo finito: in una cella del reticolo inverso. Prendendo gli assi coordinati (nel caso generale obliqui) rispetto ai tre periodi fondamentali del reticolo inverso, ci si può limitare, per esempio, all'intervallo

$$-\frac{1}{2} b_i < k_i \leqslant \frac{1}{2} b_i. \tag{69,14}$$

Quando $\mathbf{k}$ assume valori in questo intervallo, la frequenza $\omega(\mathbf{k})$ assume i valori in un certo ramo (detto anche *zona*) di larghezza finita. Le diverse zone possono, ovviamente, fondersi in parte.

---

[1]) La comparsa del fattore di « peso » m_s nelle relazioni (69,11) è dovuta al fatto che ω_α^2 sono gli autovalori non della matrice stessa $\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$, ma della matrice $\Lambda_{ik}^{ss'}/\sqrt{m_s m_{s'}}$ e, inoltre, gli « autovettori » corrispondenti sono $\sqrt{m_s}\mathbf{u}_s^{(\alpha)}$.

[2]) Si usano qui concetti che saranno studiati in dettaglio piú avanti, al § 133.

In termini geometrici la dipendenza funzionale $\omega = \omega(\mathbf{k})$ è espressa da un'ipersuperficie quadridimensionale i cui diversi fogli corrispondono ai diversi rami della funzione. Questi fogli possono risultare non completamente separati, cioè si possono intersecare. I tipi possibili di tali intersezioni dipendono dal tipo di simmetria del reticolo cristallino. Lo studio di questo problema richiede l'applicazione dei metodi della teoria dei gruppi, come sarà esposto piú avanti al § 136.

Tra i 3ν rami dello spettro delle oscillazioni devono esservene alcuni che per lunghezze d'onda grandi (rispetto alla costante del reticolo) corrispondono alle onde elastiche ordinarie (cioè sonore) nel cristallo. Come è noto dalla teoria della elasticità (vedi VII, § 23), in un cristallo considerato come un mezzo continuo possono propagarsi onde di tre tipi, con diverse leggi di dispersione e, inoltre, ω è per tutti e tre i tipi una funzione omogenea del primo ordine delle componenti del vettore $\mathbf{k}$, che si annulla per $\mathbf{k} = 0$. Quindi, tra i 3ν rami della funzione $\omega(\mathbf{k})$ devono esistere tre rami in cui per i piccoli $\mathbf{k}$ la legge della dispersione ha la forma

$$\omega = kf\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right). \tag{69,15}$$

Questi tre tipi di onde si chiamano *acustici*; la loro caratteristica è che (per i piccoli $\mathbf{k}$) il reticolo oscilla come un mezzo continuo. Nel limite $\mathbf{k} \to 0$ queste oscillazioni si trasformano in una traslazione semplice di tutto il reticolo.

Nei reticoli complicati contenenti piú di un atomo, nella cella esistono ancora $3(\nu - 1)$ tipi di onde. In questi rami dello spettro la frequenza non si annulla per $\mathbf{k} = 0$, ma tende a un limite costante per $\mathbf{k} \to 0$. Queste oscillazioni del reticolo si chiamano *ottiche*. In questo caso, gli atomi in ogni cella elementare si muovono l'uno rispetto all'altro e, inoltre, nel caso limite, $\mathbf{k} = 0$, il centro di gravità della cella resta in quiete[1]).

Non tutte le $3\nu - 3$ *frequenze limite* delle oscillazioni ottiche (frequenze per $\mathbf{k} = 0$) devono necessariamente essere diverse. Per determinate proprietà di simmetria del cristallo le frequenze limite di alcuni rami ottici dello spettro possono coincidere o, come si dice, essere *degeneri* (per questo vedi il § 136).

---

[1]) Questo ultimo fatto si può formalmente ricavare immediatamente dalle equazioni del moto (69,7-8). Per $\mathbf{k} = 0$ esse assumono la forma

$$\sum_{\mathbf{n}s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n})\, e_{s'k} = m_s \omega^2 e_{si}.$$

Sommando i due membri su s, otteniamo, in virtú della (69,5), lo zero a primo membro; quindi per compatibilità delle equazioni, per $\mathbf{k} = 0$ deve essere anche $\sum_s m_s \mathbf{e}_s = 0$.

La funzione ω (**k**) con frequenza limite non degenere può essere sviluppata nell'intorno di **k** = 0 in serie di potenze delle componenti del vettore **k**. Poiché la funzione ω (**k**) è pari, questo sviluppo può contenere solo le potenze pari di k_i, cosicché i suoi primi termini hanno la forma

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2} \gamma_{ik} k_i k_k, \tag{69,16}$$

dove ω_0 è la frequenza limite, γ_{ik} sono grandezze costanti.

Se invece le frequenze limite di alcuni rami coincidono, le funzioni ω (**k**) in questi rami non possono in generale essere sviluppate in serie di potenze di **k**, poiché **k** = 0 è per esse un punto singolare (punto di ramificazione). Si può solo affermare che nell'intorno di **k** = 0 la differenza $\omega - \omega_0$ sarà (a seconda della simmetria del cristallo) una funzione omogenea delle componenti di **k** o del primo o del secondo ordine.

A proposito di quanto detto ricordiamo ancora una volta che si tratta della cosiddetta approssimazione *armonica* in cui si tiene conto solo dei termini quadratici rispetto agli spostamenti degli atomi nell'energia potenziale. Soltanto in questa approssimazione le diverse onde monocromatiche (69,6) non interagiscono tra loro e si propagano liberamente nel reticolo. Se invece si tiene conto dei termini successivi, *anarmonici*, compaiono processi di disintegrazione e di diffusione, di vario genere, di queste onde. La loro interazione può condurre alla formazione degli «stati legati» delle onde (fononi; vedi piú avanti), cioè di nuovi rami dello spettro assenti in approssimazione armonica.

Inoltre, si suppone che il reticolo abbia una periodicità ideale. Occorre tener presente che la periodicità ideale risulta violata in un certo senso (anche senza tener conto di «additivi» possibili e di altri difetti del reticolo), se nel cristallo ci sono atomi dei diversi isotopi distribuiti in modo disordinato. Questa violazione è però relativamente piccola, se la differenza relativa tra i pesi atomici degli isotopi è piccola o se un isotopo è contenuto in misura notevolmente maggiore degli altri. In questi casi la situazione esposta in prima approssimazione resta in vigore, ma in approssimazioni successive compaiono processi di diffusione di vario genere delle onde da parte dei difetti del reticolo[1]).

§ 70. *Densità del numero di oscillazioni*

Il numero di oscillazioni corrispondenti all'intervallo $d^3k \equiv \equiv dk_x\, dk_y\, dk_z$, comprendente i valori delle componenti del vettore

[1]) La presenza di difetti nel reticolo implica anche alcuni cambiamenti nello spettro delle sue oscillazioni: la comparsa di nuove frequenze (corrispondenti alle oscillazioni « locali » in prossimità dei difetti). Per lo studio di questi problemi vedi *I. M. Lifšits, A. M. Kosševič*, Dinamica di un reticolo cristallino con difetti, Reports on Progress in Physics 29, 217, 1966.

d'onda, riterito a un'unità di volume del cristallo, è pari a $d^3k/(2\pi)^3$. La caratteristica dello spettro di oscillazioni di un reticolo è la funzione di distribuzione delle oscillazioni secondo le frequenze, $g(\omega)$, che determina il numero $g(\omega)\,d\omega$ di oscillazioni le cui frequenze sono comprese in un dato intervallo tra ω e $\omega + d\omega$. Questo numero è, ovviamente, diverso per i diversi rami dello spettro di oscillazioni, ma per semplicità non scriveremo in questo paragrafo l'indice corrispondente α nelle funzioni $\omega(\mathbf{k})$ e $g(\omega)$.

Il numero $g(\omega)\,d\omega$ è dato (diviso per $(2\pi)^3$) dal volume dello spazio $\mathbf{k}$ compreso tra due superfici indefinitamente vicine di isofrequenze (superfici di frequenza costante) $\omega(\mathbf{k}) =$ costante. In ogni punto dello spazio $\mathbf{k}$ il gradiente della funzione $\omega(\mathbf{k})$ è diretto lungo la normale alla superficie di isofrequenza passante per questo punto. Quindi dall'espressione $d\omega = d\mathbf{k}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})$ risulta chiaro che la distanza tra due tali superfici indefinitamente vicine (misurata lungo un segmento della normale tra loro) è $d\omega/|\nabla_{\mathbf{k}}\omega|$. Moltiplicando questa grandezza per l'area $df_{\mathbf{k}}$ dell'elemento della superficie di isofrequenza e integrando su tutta questa superficie (nei limiti di una cella del reticolo inverso), troviamo la parte di volume richiesta dello spazio $\mathbf{k}$, e dividendola per $(2\pi)^3$ otteniamo la densità di distribuzione delle frequenze

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{df_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})|}. \tag{70,1}$$

In ogni zona (dominio dei valori che assume un certo ramo $\omega(\mathbf{k})$ in una cella del reticolo inverso $\mathbf{k}$) la funzione $\omega(\mathbf{k})$ deve avere almeno un minimo e un massimo. Di qui segue, a sua volta, che questa funzione deve possedere anche punti di sella[1]). L'esistenza di tutti questi punti stazionari conduce a determinate singolarità della funzione di distribuzione delle frequenze $g(\omega)$ (*L. van Hove*, 1953).

Nell'intorno di un punto di estremo per un certo $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ la differenza $\omega(\mathbf{k}) - \omega_0$ (dove $\omega_0 = \omega(\mathbf{k}_0)$) ha la forma

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{2}\gamma_{ik}(k_i - k_{0i})(k_k - k_{0k}).$$

Orientando gli assi coordinati nello spazio $\mathbf{k}$ lungo gli assi principali di questa forma quadratica, la scriviamo nella forma

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{2}[\gamma_1(k_x - k_{0x})^2 + \gamma_2(k_y - k_{0y})^2 + \gamma_3(k_z - k_{0z})^2], \tag{70,2}$$

dove γ_1, γ_2, γ_3 sono i valori principali del tensore simmetrico γ_{ik}.

---

[1]) Si può mostrare (cosa sulla quale non ci soffermiamo qui) che devono esistere almeno sei punti di sella, tre per ciascuno dei due tipi, cui corrispondono i segni più e meno nella formula (70,8).

Consideriamo prima il punto di minimo o di massimo della funzione $\omega(\mathbf{k})$. In questo caso γ_1, γ_2, γ_3 sono dello stesso segno. Sostituendo alle k_x, k_y, k_z le nuove variabili $\varkappa_x$, $\varkappa_y$, $\varkappa_z$ in accordo con $\varkappa_x = \sqrt{|\gamma_1|}\,(k_x - k_{0x})$, . . ., scriviamo

$$\omega - \omega_0 = \pm \frac{1}{2}(\varkappa_x^2 + \varkappa_y^2 + \varkappa_z^2) = \pm \frac{1}{2}\varkappa^2. \tag{70,3}$$

Le superfici di isofrequenze nello spazio $\varkappa$ sono delle sfere. Passando nella (70,1) all'integrazione nello spazio $\varkappa$, abbiamo

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3\sqrt{\gamma}} \int \frac{df_\varkappa}{|\nabla_\varkappa \omega(\varkappa)|}, \qquad \gamma = |\gamma_1\gamma_2\gamma_3|. \tag{70,4}$$

L'elemento di superficie della sfera è $df_\varkappa = \varkappa^2\, do_\varkappa$, dove $do_\varkappa$ è l'elemento di angolo solido. Il gradiente della funzione (70,3) è $\nabla_\varkappa \omega(\varkappa) = \pm\, \varkappa$. Pertanto l'integrale nella (70,4) risulta pari a $4\pi\varkappa$; esprimendo $\varkappa$ in funzione di $\omega - \omega_0$ secondo la (70,3), troviamo finalmente

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi^2\sqrt{2\gamma}}\sqrt{|\omega - \omega_0|}. \tag{70,5}$$

Quindi la densità del numero di oscillazioni ha un comportamento di tipo «radice»; la derivata $dg/d\omega$ diventa infinita per $\omega \to \omega_0$.

Tuttavia è da tener presente che nel caso generale (se il valore $\omega = \omega_0$ si trova all'interno e non ai bordi della banda di variazione della frequenza) le superfici di isofrequenze per i valori di ω vicini a ω_0 possono contenere (oltre agli ellissoidi attorno al punto $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$) anche altri fogli nelle altre parti della cella dello spazio $\mathbf{k}$. Quindi, nel caso generale, l'espressione (70,5) dà soltanto la parte «singolare» della densità del numero di oscillazioni, cosicché sarebbe piú giusto scrivere

$$g(\omega) = g(\omega_0) + \frac{\sqrt{|\omega - \omega_0|}}{\pi^2\sqrt{2\gamma}}, \tag{70,6}$$

da una parte dal punto $\omega = \omega_0$ (per $\omega < \omega_0$ nel caso di massimo o per $\omega > \omega_0$ nel caso di minimo), e $g(\omega) = g(\omega_0)$ dall'altra parte.

Notiamo anche che la formula (70,5) non si riferisce ovviamente all'intorno del bordo inferiore ($\omega = 0$) della zona delle oscillazioni acustiche in cui la legge della dispersione ha la forma (69,15). È facile vedere che in questo caso

$$g(\omega) = \text{costante}\ \omega^2. \tag{70,7}$$

Consideriamo ora l'intorno di un punto di sella. In questo caso due delle grandezze γ_1, γ_2, γ_3 nella (70,2) sono positive e una negativa, o viceversa. Al posto della (70,3) avremo ora

$$\omega - \omega_0 = \pm \frac{1}{2}(\varkappa_x^2 + \varkappa_y^2 - \varkappa_z^2). \tag{70,8}$$

Per fissare le idee, prendiamo in questa espressione il segno superiore. Allora le superfici di isofrequenze sono per $\omega < \omega_0$ degli iperboloidi a due falde, e per $\omega > \omega_0$ degli iperboloidi a una falda; la superficie al contorno $\omega = \omega_0$ è un cono a due falde (fig. 9).

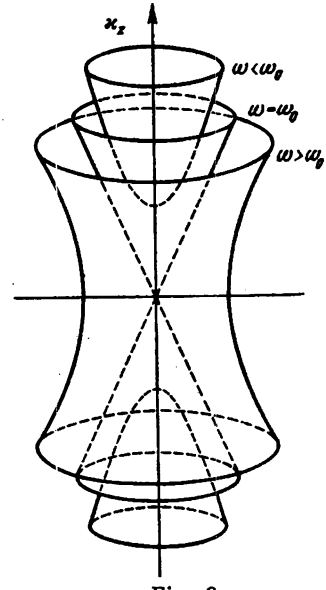

Fig. 9

Conviene ora eseguire l'integrazione nella (70,4) in coordinate cilindriche nello spazio $\varkappa$: $\varkappa_\perp$, $\varkappa_z$, φ, dove $\varkappa_\perp = \sqrt{\varkappa_x^2 + \varkappa_y^2}$ e φ è l'angolo polare nel piano $\varkappa_x$, $\varkappa_y$. Il modulo del gradiente è $|\nabla_\varkappa \omega| = \varkappa$. Per $\omega < \omega_0$ l'integrale esteso alle due falde dell'iperboloide si riduce alla forma

$$df_\varkappa = \frac{2\pi\varkappa_\perp \varkappa}{|\varkappa_z|} d\varkappa_\perp,$$

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3 \sqrt{\gamma}} 2 \int_0^K \frac{2\pi\varkappa_\perp d\varkappa_\perp}{\sqrt{\varkappa_\perp^2 + 2(\omega_0 - \omega)}};$$

si può prendere come limite superiore K (il cui valore non incide sulla forma della singolarità cercata) un valore di $\varkappa$ grande rispetto a $\sqrt{\omega_0 - \omega}$, ma al tempo stesso cosí piccolo che l'espressione (70,8) per la forma della superficie di isofrequenze sia ancora applicabile. Troviamo finalmente

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{\gamma}} [K - \sqrt{2(\omega_0 - \omega)}].$$

Per $\omega > \omega_0$ troviamo in modo analogo

$$g(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3 \sqrt{\gamma}} \int_{\varkappa_{\perp\min}}^K \frac{2\pi\varkappa_\perp d\varkappa_\perp}{\sqrt{\varkappa_\perp^2 - 2(\omega - \omega_0)}} = \frac{K}{2\pi^2 \sqrt{\gamma}},$$

dove $\varkappa_{\perp\min}^2 = 2(\omega - \omega_0)$. Quindi, nell'intorno del punto di sella la densità del numero di oscillazioni ha la forma

$$g(\omega) = \begin{cases} g(\omega_0) - \dfrac{\sqrt{|\omega_0 - \omega|}}{\pi^2 \sqrt{2\gamma}} & \text{per } \omega < \omega_0, \\ g(\omega_0) & \text{per } \omega > \omega_0. \end{cases} \qquad (70,9)$$

Anche qui $g(\omega)$ ha una singolarità di tipo «radice».

Per il punto di sella con il segno inferiore nella (70,8) si ottiene lo stesso risultato con trasposizione delle regioni $\omega < \omega_0$ e $\omega > \omega_0$ (singolarità di tipo «radice» per $\omega > \omega_0$).

§ 71. *Fononi*

Vediamo ora come si presenta il quadro di oscillazioni del reticolo dal punto di vista della teoria quantistica.

Invece delle onde (69,6) in cui gli atomi subiscono ad ogni istante degli spostamenti determinati, nella teoria quantistica si introduce il concetto di *fononi* come *quasi-particelle* propagantisi nel reticolo e aventi energie e direzioni del moto date. Poiché l'energia di un oscillatore è in meccanica quantistica un multiplo intero di $\hbar\omega$ (dove ω è la frequenza dell'onda classica), l'energia del fonone è legata alla frequenza ω mediante

$$\varepsilon = \hbar\omega \tag{71,1}$$

come nel caso dei quanti luminosi, i fotoni. Per quanto riguarda il vettore d'onda $\mathbf{k}$, esso determina il cosiddetto *quasi- impulso* $\mathbf{p}$ del fonone

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{71,2}$$

Questa grandezza è sotto molti aspetti analoga a un impulso ordinario. Al tempo stesso tra di essi vi è una distinzione essenziale dovuta al fatto che il quasi-impulso è una grandezza definita a meno di un vettore costante della forma $\hbar\mathbf{b}$; i valori di $\mathbf{p}$ che differiscono di questa grandezza sono fisicamente equivalenti.

La velocità del fonone è determinata dalla *velocità risultante* delle onde classiche corrispondenti: $\mathbf{v} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$. Scritta nella forma

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\varepsilon(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}} \tag{71,3}$$

questa formula è del tutto analoga alla relazione usuale tra l'energia, l'impulso e la velocità delle particelle.

Tutto quanto detto ai §§ 69, 70 sulle proprietà dello spettro delle oscillazioni classiche di un reticolo cristallino si estende completamente (con un cambiamento corrispondente della terminologia) allo spettro di energia dei fononi: la dipendenza della loro energia dal quasi-impulso. In particolare, lo spettro di energia dei fononi $\varepsilon(\mathbf{p})$ ha 3ν rami diversi di cui tre rami sono acustici. La densità del numero di oscillazioni studiata al § 70 diventa ora la densità del numero di stati quantistici dei fononi.

Alla propagazione libera delle onde nell'approssimazione armonica corrisponde nel quadro quantistico il movimento libero dei fononi non interagenti. Nelle approssimazioni successive compaiono processi di vario genere di collisioni elastiche ed anelastiche tra i fononi.

Sono proprio queste collisioni a costituire quel meccanismo che conduce all'equilibrio termico nel gas di fononi, cioè allo stabilirsi dell'agitazione termica d'equilibrio nel reticolo.

In tutti questi processi deve essere verificata la legge di conservazione dell'energia e anche la legge di conservazione del quasi-impulso. Questa ultima richiede però che sia conservato il quasi-impulso totale dei fononi in collisione a meno di un vettore della forma $\hbar\mathbf{b}$, ciò come conseguenza della non univocità del quasi-impulso stesso. Quindi, i quasi-impulsi iniziali (p) e finali (p') connessi ad un certo processo di collisione tra i fononi devono essere legati da una relazione della forma[1])

$$\sum \mathbf{p} = \sum \mathbf{p}' + \hbar\mathbf{b}. \tag{71,4}$$

In un reticolo può essere eccitato contemporaneamente un numero arbitrario di fononi identici; in altre parole, in ogni stato quantistico si può trovare un numero qualsiasi di fononi (nel quadro classico a questo corrisponde l'intensità arbitraria delle onde). Questo significa che il gas di fononi è regolato dalla statistica di Bose. Poiché, inoltre, il numero totale di particelle in questo gas non è assegnato ed è determinato dalle condizioni di equilibrio, il suo potenziale chimico è uguale a zero (vedi il § 63). Quindi il numero medio di fononi in ogni stato quantistico (con il quasi-impulso p e l'energia ε) è dato all'equilibrio termico dalla funzione di distribuzione di Planck

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/T} - 1}. \tag{71,5}$$

Notiamo che alle alte temperature ($T \gg \varepsilon$) questa espressione diventa

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{T}{\varepsilon(\mathbf{p})}, \tag{71,6}$$

cioè il numero di fononi nel dato stato è proporzionale alla temperatura.

La nozione di fonone è un caso particolare di un concetto piú generale che assume un ruolo fondamentale nella teoria degli spettri di energia quantistici di ogni corpo macroscopico. Ogni stato poco eccitato di un corpo macroscopico può essere considerato in meccanica quantistica come un insieme di singole *eccitazioni elementari*. Queste eccitazioni elementari si comportano come quasi-particelle moventisi nel volume occupato dal corpo. Finché il numero di eccitazioni elementari è sufficientemente piccolo, esse «non interagiscono» (cioè le loro energie si sommano semplicemente), cosicché il loro insieme si può considerare come un gas perfetto di quasi-particelle.

[1]) I processi in cui il quasi-impulso totale non resta costante ma varia di $\hbar\mathbf{b}$ si chiamano *processi di trasporto*.

Sottolineiamo ancora una volta che il concetto di eccitazioni elementari compare come un modo di descrizione quantistica del movimento collettivo degli atomi del corpo e che le eccitazioni elementari non si possono in nessun modo identificare con singoli atomi o molecole.

Nel caso dei fononi, all'interazione tra di essi corrisponde (nel quadro classico) l'anarmonicità delle oscillazioni degli atomi nel reticolo. Ma, come è stato già detto al § 64, queste oscillazioni nei solidi sono in realtà sempre piccole e perciò «quasi-armoniche». Quindi l'interazione tra i fononi nei solidi è di fatto sempre debole.

Per concludere, scriviamo le formule che determinano le grandezze termodinamiche dei solidi a partire dallo spettro dei fononi in essi.

L'energia libera di un solido in equilibrio termodinamico è data dalla formula (64,1) Passando in essa dalla sommatoria all'integrazione su un insieme continuo di stati fononici, abbiamo

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha=1}^{3\nu} \int \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}{T} \right) \right] \frac{V d^3k}{(2\pi)^3}, \qquad (71,7)$$

dove la sommatoria è estesa a tutti i rami dello spettro e l'integrazione ai valori di $\mathbf{k}$ appartenenti a una cella del reticolo inverso[1]). Introducendo le densità $g_\alpha(\omega)$ del numero di stati in ogni ramo dello spettro e passando all'integrazione sulle frequenze, possiamo anche scrivere questa formula come segue:

$$F = N\varepsilon_0 + TV \sum_{\alpha=1}^{3\nu} \int \ln (1 - e^{-\hbar\omega/T})\, g_\alpha(\omega)\, d\omega. \qquad (71,8)$$

Lo stato macroscopico di non equilibrio di un solido viene descritto da una certa distribuzione di non equilibrio di fononi a partire dai loro stati quantistici analogamente a quanto si fa per un gas perfetto. L'entropia del corpo in tale stato può essere calcolata con le formule ricavate al § 55 (per il gas di Bose). In particolare, se ogni stato contiene molti fononi l'entropia è

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j},$$

dove N_j è il numero di fononi nel gruppo dei G_j stati vicini (vedi la (55,8)). Questo caso corrisponde alle alte temperature ($T \gg \Theta$). Riscriviamo questa formula in forma integrale corrispondente all'immagine ondulatoria classica delle oscillazioni termiche. Il numero di stati dei fononi (in ciascun ramo dello spettro) corrispondenti all'intervallo d^3k di valori del vettore d'onda e all'elemento

---

[1]) Questa formula è stata già utilizzata nel § 68 per il contributo all'energia libera da parte dei rami acustici dello spettro.

di volume spaziale dV è $d\tau = d^3k\ dV/(2\pi)^3$. Sia U_α (r,k) $d\tau$ l'energia delle oscillazioni termiche nello stesso elemento $d\tau$ dello spazio delle fasi. Il numero corrispondente di fononi è

$$\frac{U_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}\, d\tau.$$

Sostituendo queste espressioni a G_j e N_j e integrando, otteniamo la seguente formula per l'entropia del solido con la distribuzione assegnata di non equilibrio dell'energia nello spettro delle oscillazioni termiche:

$$S = \sum_{\alpha=1}^{3\nu} \int \ln \frac{eU_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}\, d\tau. \tag{71,9}$$

§ 72. *Operatore creazione ed operatore annichilazione dei fononi*

Mostriamo ora in che modo i concetti introdotti nel paragrafo precedente si utilizzano per una quantizzazione conseguente delle oscillazioni del reticolo. Le formule che si ottengono in questo caso hanno un'importanza a sé stante: su queste formule è basato il formalismo matematico necessario per studiare le interazioni elementari tra i fononi.

Un movimento oscillatorio arbitrario di un reticolo cristallino si può rappresentare come una sovrapposizione di onde piane progressive[1]). Se il volume del reticolo si è supposto grande ma finito, il vettore d'onda **k** assumerà una serie di valori discreti anche se vicini. Gli spostamenti degli atomi $\mathbf{u}_s(t, \mathbf{n})$ saranno rappresentati allora da una somma discreta della forma

$$\mathbf{u}_s(t, \mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=1}^{3\nu} \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}} + a^*_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k})\, e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}} \tag{72,1}$$

(N è il numero di celle elementari nel reticolo). La somma è estesa a tutti i valori (non equivalenti) di **k** e a tutti i rami dello spettro di oscillazioni, e le altre notazioni hanno il seguente significato: i vettori $\mathbf{e}_s^{(\alpha)}$ nella (72,1) sono i vettori polarizzazione delle oscillazioni, cioè le ampiezze che non solo soddisfano le equazioni (69,7), ma che sono supposte ora normalizzate da una determinata condizione. Scriviamo questa condizione (insieme alle relazioni di ortogonalità (69,11)) nella forma

$$\sum_{s=1}^{\nu} \frac{m_s}{m}\, \mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})\, [\mathbf{e}_s^{(\alpha')}(\mathbf{k})]^* = \delta_{\alpha\alpha'} \tag{72,2}$$

---

[1]) Analogamente a come è stato fatto per un campo elettromagnetico libero (cr. II, § 52).

($m = \sum m_s$ è la massa totale degli atomi in una cella). Le condizioni (72,2) lasciano ancora arbitrario (indipendente da s) il fattore di fase nei vettori $\mathbf{e}_s^{(\alpha)}$. Questa arbitrarietà permette di imporre ai vettori una condizione supplementare

$$\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(-\mathbf{k}) = [\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})]^* \tag{72,3}$$

(la possibilità di questa scelta è evidente del fatto che, in virtú delle relazioni (69,10), i vettori che figurano nei due membri dell'uguaglianza (72,3) soddisfano alle equazioni identiche).

I coefficienti $a_{\mathbf{k}\alpha}$ nella (72,1) sono funzioni del tempo che soddisfano alle equazioni

$$\ddot{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_\alpha^2(\mathbf{k})\, a_{\mathbf{k}\alpha} = 0, \tag{72,4}$$

ottenute sostituendo la (72,1) nelle equazioni (69,4). Poniamo

$$a_{\mathbf{k}\alpha} \backsim \exp[-i\omega_\alpha(\mathbf{k})\, t]; \tag{72,5}$$

allora ciascun termine della somma dipenderà solo dalla differenza $\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n} - \omega_\alpha t$, cioè sarà un'onda propagantesi nella direzione $\mathbf{k}$.

L'energia oscillatoria del reticolo si esprime mediante gli spostamenti e le velocità degli atomi con la formula

$$E = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}s} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\mathbf{n}\mathbf{n}'\\ ss'}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\, u_{si}(\mathbf{n})\, u_{s'k}(\mathbf{n}'). \tag{72,6}$$

Sostituendovi lo sviluppo (72,1), tutti i termini delle somme ottenute, che contengono i fattori $\exp[\pm i(\mathbf{k} \pm \mathbf{k}')\,\mathbf{r}_\mathbf{n}]$ con $\mathbf{k} \pm \mathbf{k}' \neq 0$ si annullano nella sommatoria su $\mathbf{n}$, poiché

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_\mathbf{n}} = \begin{cases} N & \text{per} \quad \mathbf{q} = 0, \\ 0 & \text{per} \quad \mathbf{q} \neq 0, \end{cases}$$

dove $\mathbf{q}$ assume tutti i valori non equivalenti (vedi § 133). Tenendo anche conto delle condizioni (72,2-3), trasformiamo l'energia cinetica come segue:

$$\sum_{\alpha\mathbf{k}} m\omega_\alpha^2 \left\{ a_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha}^* + \frac{1}{2}(a_{\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\alpha} + a_{\mathbf{k}\alpha}^* a_{-\mathbf{k}\alpha}^*) \right\}.$$

L'energia potenziale nella (72,6) si riscrive con l'ausilio delle equazioni del moto (69,4) nella forma

$$-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}s} m_s \ddot{\mathbf{u}}_s(\mathbf{n})\, \mathbf{u}_s(\mathbf{n})$$

e poi si trasforma in modo analogo; essa si riduce infine in una forma che si distingue dall'energia cinetica solo per il segno che precede

il secondo termine nelle parentesi graffe. Sommando le due parti dell'energia, troviamo

$$E = \sum_{\alpha \mathbf{k}} 2m\omega_\alpha^2(\mathbf{k})\,|a_{\mathbf{k}\alpha}|^2. \tag{72,7}$$

Quindi, l'energia totale delle oscillazioni del reticolo si esprime come somma delle energie legate a ciascuna onda separatamente.

Eseguiamo ora una trasformazione che permette di ridurre le equazioni del moto del reticolo alla forma delle equazioni canoniche meccaniche. A tale scopo introduciamo le «variabili canoniche» reali $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ e $P_{\mathbf{k}\alpha}$ in accordo con la definizione

$$\begin{aligned} Q_{\mathbf{k}\alpha} &= \sqrt{m}\,(a_{\mathbf{k}\alpha} + a^*_{\mathbf{k}\alpha}), \\ P_{\mathbf{k}\alpha} &= -i\omega_\alpha(\mathbf{k})\sqrt{m}\,(a_{\mathbf{k}\alpha} - a^*_{\mathbf{k}\alpha}) = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}. \end{aligned} \tag{72,8}$$

Ricavando di qui $a_{\mathbf{k}\alpha}$ e $a^*_{\mathbf{k}\alpha}$ e sostituendo nella (72,7), otteniamo l'hamiltoniana del reticolo

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\alpha \mathbf{k}} [P^2_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_\alpha^2(\mathbf{k})\,Q^2_{\mathbf{k}\alpha}]. \tag{72,9}$$

In questo caso le equazioni di Hamilton $\partial H/\partial P_{\mathbf{k}\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}$ coincidono con l'uguaglianza $P_{\mathbf{k}\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}$ e dalla $\partial H/\partial Q_{\mathbf{k}\alpha} = -\dot{P}_{\mathbf{k}\alpha}$ ricaviamo l'equazione

$$\ddot{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_\alpha^2(\mathbf{k})\,Q_{\mathbf{k}\alpha} = 0$$

che coincide con l'equazione del moto del reticolo.

Quindi, l'hamiltoniana è rappresentata come somma di termini indipendenti ciascuno dei quali ha la forma dell'hamiltoniana di un oscillatore armonico unidimensionale. Una tale descrizione del moto oscillatorio classico rende evidente il passaggio alla teoria quantistica [1]). Dobbiamo ora considerare le variabili canoniche (le coordinate generalizzate $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ e gli impulsi generalizzati $P_{\mathbf{k}\alpha}$) come operatori aventi la regola della commutazione

$$\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} = -i\hbar. \tag{72,10}$$

L'hamiltoniana (72,9) va sostituita dallo stesso operatore i cui autovalori sono noti dalla meccanica quantistica

$$E = \sum_{\alpha \mathbf{k}} \hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})\left(n_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2}\right), \qquad n_{\mathbf{k}\alpha} = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{72,11}$$

---

[1]) Analogamente a come si passa dalla descrizione classica di un campo elettromagnetico libero al quadro quantistico dei fononi; vedi IV, § 2.

È proprio questa formula a permettere di introdurre il concetto di fononi nel senso indicato al § 71: lo stato eccitato del reticolo si può considerare come un insieme di eccitazioni elementari (quasi-particelle) ciascuna delle quali ha l'energia $\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})$ che è una funzione determinata del parametro (quasi-impulso) $\mathbf{k}$. I numeri quantici $n_{\mathbf{k}\alpha}$ diventano in questo caso numeri di occupazione dei diversi stati delle quasi-particelle [1]).

In accordo con le note proprietà dell'oscillatore armonico in meccanica quantistica, le grandezze $\omega_\alpha(\mathbf{k})\, Q_{\mathbf{k}\alpha} \pm iP_{\mathbf{k}\alpha}$ hanno gli elementi di matrice solo per le transizioni con variazione dei numeri $n_{\mathbf{k}\alpha}$ di 1 (vedi III, § 23). E precisamente, introducendo gli operatori

$$\begin{aligned} \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}}\,[\omega_\alpha(\mathbf{k})\,\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + i\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}], \\ \hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}}\,[\omega_\alpha(\mathbf{k})\,\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} - i\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}], \end{aligned} \tag{72,12}$$

gli elementi di matrice diversi da zero sono

$$\langle n_{\mathbf{k}\alpha} - 1 \,|\, \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} \,|\, n_{\mathbf{k}\alpha}\rangle = \langle n_{\mathbf{k}\alpha} \,|\, \hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha} \,|\, n_{\mathbf{k}\alpha} - 1\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\alpha}}. \tag{72,13}$$

Le regole della commutazione di questi operatori si ottengono dalla definizione (72,12) e dalla regola (72,10)

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha}\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} = 1. \tag{72,14}$$

Si vede dalla (72,13) che influendo sulle funzioni dei numeri di occupazione, gli operatori $\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}$ e $\hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha}$ fungono da operatori annichilazione e creazione dei fononi. In questo caso, come c'era da aspettarsi, la regola (72,14) corrisponde alla statistica di Bose.

Insieme alle grandezze $c_{\mathbf{k}\alpha}$ diventano operatori (nel senso della quantizzazione ripetuta) anche i vettori di spostamento [2])

$$\hat{\mathbf{u}}_s(\mathbf{n}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\alpha\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha(\mathbf{k})}} \times$$
$$\times\, [\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}} + \hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k})\, e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}}]. \tag{72,15}$$

Applicando questa espressione, è possibile esprimere i termini anarmonici dell'operatore di Hamilton (termini di terzo grado e di

---

[1]) Per quanto riguarda l'« energia nulla » $\sum \hbar\omega_\alpha/2$ che resta nella (72,11) per tutti i $n_{\mathbf{k}\alpha} = 0$, si deve inserirla nell'energia dello stato fondamentale del corpo. Questa grandezza è finita (poiché è già finito il numero di termini della somma) e la sua presenza non implica qui che qualche difficoltà di fondo (a differenza dall'elettrodinamica quantistica dove la somma $\sum \hbar\omega$ è divergente).

[2]) Dalle definizioni (72,8) e (72,12) si vede facilmente che le grandezze $c_{\mathbf{k}\alpha}$ differiscono da $a_{\mathbf{k}\alpha}$ solo di un fattore.

grado piú elevato rispetto agli spostamenti) mediante i prodotti di numero diverso di operatori creazione e annichilazione dei fononi. Questi termini rappresentano una perturbazione che implica vari processi di diffusione dei fononi, processi di variazione dei numeri fononici di occupazione.

§ 73. *Temperature negative*

Passiamo ora allo studio di alcuni fenomeni particolari, dovuti alle proprietà dei dielettrici paramagnetici. Questi ultimi sono caratterizzati dal fatto che i loro atomi hanno un momento meccanico (e magnetico) che si orienta piú o meno liberamente. L'interazione tra questi momenti (magnetica o di scambio a seconda delle mutue distanze) conduce alla comparsa di un nuovo spettro «magnetico» che si sovrappone sullo spettro dielettrico ordinario.

Questo nuovo spettro è completamente compreso in un intervallo di energia finito; quest'intervallo è dell'ordine di grandezza dell'energia di interazione tra i momenti magnetici di tutti gli atomi del corpo che si trovano a determinate distanze gli uni dagli altri nei nodi del reticolo cristallino; riferita a un atomo questa energia può assumere valori da un decimo a un centinaio di gradi. Da questo punto di vista lo spettro di energia magnetico differisce essenzialmente dagli spettri ordinari che, grazie alla presenza dell'energia cinetica delle particelle, si estendono a valori di energia arbitrariamente grandi [1]).

Data questa particolarità, si può considerare la regione di temperature piú elevate rispetto a tutto l'intervallo ammissibile dei valori dell'energia riferita a un atomo. L'energia libera F_{magn} legata alla parte magnetica dello spettro si calcola allora come è stato fatto al § 32.

Siano E_n i livelli di energia di un sistema di momenti magnetici interagenti. Allora la somma statistica che ci interessa è

$$Z_{\text{magn}} = \sum_n e^{-E_n/T} \approx \sum_n \left(1 - \frac{E_n}{T} + \frac{1}{2T^2} E_n^2\right).$$

Qui, cosí come al § 32, lo sviluppo formale in serie di potenze della grandezza, in generale non piccola, E_n/T darà, dopo aver preso il logaritmo, lo sviluppo in serie di potenze della grandezza $\sim E_n/NT$, che è piccola, dove N è il numero degli atomi. Il numero totale dei livelli nello spettro in esame è finito e pari al numero di tutte le combinazioni possibili di orientazioni dei momenti atomici; cosí, se tutti i momenti atomici sono identici, si ha g^N, dove g è il numero

[1]) Gli spettri elettronici (e anche magnetici) delle diverse categorie dei solidi saranno studiati in un altro volume di questo Corso (vol. IX). Nel presente paragrafo si considerano solo le conseguenze puramente termodinamiche della suddetta proprietà generale dello spettro magnetico.

di orientazioni possibili di un momento atomico rispetto al reticolo. Designando con il solito simbolo la media aritmetica, riscriviamo Z_{magn} nella forma

$$Z_{\text{magn}} = g^N \left(1 - \frac{1}{T}\overline{E}_n + \frac{1}{2T^2}\langle E_n^2\rangle\right).$$

Infine, prendendo il logaritmo e ancora sviluppando in serie con la stessa approssimazione, otteniamo la seguente espressione dell'energia libera:

$$F_{\text{magn}} = -T\ln Z_{\text{magn}} = -NT\ln g + \\ + \overline{E}_n - \frac{1}{2T}\langle(E_n - \overline{E}_n)^2\rangle. \qquad (73,1)$$

Di qui l'entropia è

$$S_{\text{magn}} = N\ln g - \frac{1}{2T^2}\langle(E_n - \overline{E}_n)^2\rangle, \qquad (73,2)$$

l'energia

$$E_{\text{magn}} = \overline{E}_n - \frac{1}{T}\langle(E_n - \overline{E}_n)^2\rangle \qquad (73,3)$$

e il calore specifico

$$C_{\text{magn}} = \frac{1}{T^2}\langle(E_n - \overline{E}_n)^2\rangle. \qquad (73,4)$$

Considereremo l'insieme dei momenti atomici interagenti e fissati nei nodi del reticolo come un sistema isolato, trascurando l'interazione con le oscillazioni del reticolo che è usualmente molto debole. Le formule (73,1-4) determinano le grandezze termodinamiche di questo sistema alle alte temperature.

La dimostrazione della positività della temperatura eseguita al § 10 era basata sulla condizione di stabilità del sistema rispetto alla comparsa in esso di movimenti macroscopici interni. Ma il sistema dei momenti atomici qui in esame è per sua natura incapace di un moto macroscopico, e pertanto le suddette considerazioni sono ad esso inapplicabili. È inapplicabile anche la dimostrazione basata sulla condizione di normalizzazione della distribuzione di Gibbs (§ 36), poiché in questo caso il sistema ha un numero finito di livelli di energia finiti e la somma di normalizzazione converge, qualunque sia il valore di T.

Quindi, siamo giunti a un risultato curioso: un sistema di momenti atomici interagenti può avere temperature tanto positive che negative. Studiamo le proprietà del sistema alle diverse temperature.

Per $T = 0$ il sistema si trova nel suo stato quantistico inferiore e la sua entropia è uguale a zero. Al crescere della temperatura crescono monotonamente anche l'energia e l'entropia del sistema. Per $T = +\infty$ l'energia è $\overline{E}_n$ e l'entropia raggiunge un valore massi-

mo pari a $N \ln g$; questi valori corrispondono alla distribuzione uniforme in tutti gli stati quantistici del sistema nei quali passa per $T \to \infty$ la distribuzione di Gibbs.

La temperatura $T = -\infty$ è fisicamente identica a quella $T = +\infty$; questi due valori danno la stessa distribuzione e gli stessi valori delle grandezze termodinamiche del sistema. All'aumentare ulteriore dell'energia del sistema corrisponde un aumento della temperatura a partire da $T = -\infty$; inoltre, la temperatura essendo negativa diminuisce in modulo. L'entropia decresce monotonamente in questo caso (fig. 10)[1]. Infine, per $T = -0$ l'energia diventa massima e l'entropia di nuovo si annulla; il sistema si trova allora nel suo stato quantistico piú alto.

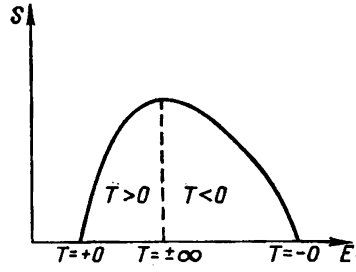

Fig. 10

Quindi, la regione delle temperature negative si trova non «sotto lo zero assoluto», ma «sopra la temperatura infinita». Si può dire in questo senso che le temperature negative sono «piú elevate» che non quelle positive. In accordo con questa affermazione è anche il fatto che nell'interazione tra un sistema a temperatura negativa e un altro sistema a temperatura positiva (con le oscillazioni del reticolo) l'energia passa dal primo sistema al secondo, e di ciò ci si rende conto facilmente ragionando allo stesso modo in cui è stato studiato al § 9 lo scambio di energie tra i corpi a temperature diverse.

Gli stati a temperatura negativa possono di fatto essere realizzati in un sistema paramagnetico di momenti nucleari in un cristallo, in cui il tempo di rilassamento t_2 per l'interazione tra gli spin nucleari è molto piccolo rispetto al tempo di rilassamento t_1 per l'interazione tra gli spin e il reticolo (*E. Purcell*, *R. Pound*, 1951). Supponiamo che un cristallo sia magnetizzato in un campo magnetico intenso, dopo di che la direzione del campo si inverte cosí rapidamente che gli spin «non fanno in tempo» a seguirlo. Il sistema viene cosí a trovarsi in uno stato di non equilibrio con un'energia evidentemente piú elevata che non $\overline{E}_n$. Durante un tempo dell'ordine di t_2 il sistema raggiungerà l'equilibrio con la stessa energia. Se in seguito il campo sarà escluso adiabaticamente, il sistema rimarrà in equilibrio; questo stato avrà evidentemente una temperatura negativa. Lo scambio ulteriore di energia tra il sistema di spin e il reticolo, accompagnato dall'uguagliarsi delle loro temperature, avverrà in un tempo dell'ordine di t_1.

---

[1]) Nell'intorno del punto di massimo la curva $S = S(E)$ è simmetrica, ma lontano da questo punto, in generale, non vi è simmetria.

Capitolo VII

GAS REALI

74. Deviazione dei gas dallo stato perfetto

Le equazioni di stato di un gas perfetto spesso si possono applicare con sufficiente approssimazione ai gas reali. Ma questa approssimazione può risultare insufficiente, e allora si deve tener conto delle deviazioni del gas reale dallo stato perfetto, legate all'interazione tra le molecole che lo compongono.

È ciò che faremo qui, partendo però dall'ipotesi che il gas sia sufficientemente rarefatto in modo da poter trascurare le collisioni ternarie, quaternarie, ecc. tra le molecole e supponendo quindi che l'interazione sia realizzata solo per mezzo delle collisioni tra due molecole.

Per semplificare la scrittura delle formule, consideriamo prima un gas monoatomico reale. Il moto delle sue particelle si può considerare classicamente, cosicché la sua energia si scrive nella forma

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^{N} \frac{p_a^2}{2m} + U, \tag{74,1}$$

dove il primo termine è l'energia cinetica di N atomi del gas, e U l'energia di interazione tra gli atomi. Per un gas monoatomico U è una funzione soltanto delle mutue distanze tra gli atomi. L'integrale statistico $\int e^{-E(p,q)/T} d\Gamma$ si separa in prodotto di due integrali, uno sugli impulsi degli atomi e uno sulle coordinate. Quest'ultimo integrale ha la forma

$$\int \ldots \int e^{-U/T} dV_1 \ldots dV_N,$$

dove l'integrazione in ciascuno dei $dV_a = dx_a\, dy_a\, dz_a$ è estesa a tutto il volume V occupato dal gas. Per un gas perfetto, $U = 0$ e questo integrale è semplicemente pari a V^N. È chiaro quindi che calcolando l'energia libera con la formula generale (31,5), otterremo

$$F = F_{\text{perf}} - T \ln \frac{1}{V^N} \int \ldots \int e^{-\frac{U}{T}} dV_1 \ldots dV_N, \tag{74,2}$$

dove F_{perf} è l'energia libera di un gas perfetto. Addizionando e sottraendo 1 dall'espressione integranda, riscriviamo questa formula come segue:

$$F = F_{\text{perf}} - T \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \ldots \int (e^{-\frac{U}{T}} - 1)\, dV_1 \ldots dV_N + 1 \right\}. \qquad (74,3)$$

Per eseguire i calcoli ulteriori, ricorriamo al seguente artifizio formale. Supponiamo che il gas sia non solo sufficientemente rarefatto, ma che la sua quantità sia sufficientemente piccola in modo tale da poter ritenere che nel gas si urtino contemporaneamente non piú di due atomi. Questa ipotesi non incide affatto sulla generalità delle formule che si ottengono, poiché in virtú dell'additività dell'energia libera è noto a priori che essa deve avere la forma $F = Nf(T, V/N)$ (vedi il § 24), e quindi le formule ricavate per una piccola quantità di gas sono automaticamente valide per una quantità qualsiasi.

L'interazione tra gli atomi non è molto piccola solo nel caso in cui i due atomi corrispondenti siano molto vicini l'uno all'altro, cioè praticamente se entrano in collisione. Pertanto l'espressione integranda nella (74,3) è sensibilmente diversa da zero solo nei casi in cui due atomi qualunque sono molto vicini l'uno all'altro. Secondo la nostra ipotesi, questa condizione si verifica solo per una coppia di atomi, questa coppia potendo essere scelta tra N atomi in $N(N-1)/2$ modi. Di conseguenza, l'integrale nella (74,3) si può scrivere nella forma

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \ldots \int (e^{-\frac{U_{12}}{T}} - 1)\, dV_1 \ldots dV_N,$$

dove U_{12} è l'energia di interazione tra due atomi (non importa quali poiché gli atomi sono identici); U_{12} dipende soltanto dalle coordinate di due atomi qualunque. Si può quindi integrare su tutte le altre, il che darà V^{N-2}. Inoltre, si può ovviamente scrivere N^2 in luogo di $N(N-1)$, poiché N è un numero molto grande; sostituendo l'espressione ottenuta nella (74,3) al posto dell'integrale che vi figura e utilizzando il fatto che $\ln(1+x) \approx x$ per $x \ll 1$, abbiamo[1])

$$F = F_{\text{perf}} - \frac{TN^2}{2V^2} \int \int (e^{-U_{12}/T} - 1)\, dV_1\, dV_2,$$

dove $dV_1\, dV_2$ è il prodotto dei differenziali delle coordinate di due atomi.

Ma U_{12} è una funzione solo della mutua distanza tra due atomi, cioè delle differenze delle loro coordinate. Quindi, se introduciamo

[1]) Vedremo piú avanti che il primo termine sotto il segno di logaritmo nella (74,3) è proporzionale a N^2/V. Pertanto lo sviluppo eseguito è legato proprio all'ipotesi fatta sopra: non soltanto che la densità (V/N) del gas sia piccola ma anche che la quantità considerata non sia grande.

in luogo delle coordinate di ciascun atomo le coordinate del loro centro di massa e le loro coordinate relative, U_{12} dipenderà solo da queste ultime (indichiamo il prodotto dei loro differenziali con dV). Si può quindi integrare sulle coordinate del centro di massa comune, il che dà di nuovo il volume V. Otteniamo finalmente

$$F = F_{\text{perf}} + \frac{N^2TB(T)}{V}, \tag{74,4}$$

dove

$$B(T) = \frac{1}{2}\int (1 - e^{-U_{12}/T})\, dV. \tag{74,5}$$

Di qui troviamo la pressione $P = -\partial F/\partial V$

$$P = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{NB(T)}{V}\right) \tag{74,6}$$

(poiché $P_{\text{perf}} = NT/V$). Questa è l'equazione di stato del gas nell'approssimazione considerata.

In accordo con il teorema delle piccole correzioni (§ 15), le variazioni dell'energia libera e del potenziale termodinamico per piccole variazioni delle condizioni esterne o delle proprietà del corpo, sono le stesse: se l'una si prende a volume costante e l'altra a pressione costante. Considerando la deviazione del gas dallo stato perfetto come tale variazione, si può passare immediatamente dalla (74,4) a Φ. A tale scopo si deve esprimere il volume in funzione della pressione nel termine correttivo nella (74,4), e questo si deve fare a partire dall'equazione di stato di un gas perfetto

$$\Phi = \Phi_{\text{perf}} + NBP. \tag{74,7}$$

Di qui si può esprimere il volume in funzione della pressione

$$V = \frac{NT}{P} + NB. \tag{74,8}$$

Tutto quanto detto si riferisce ai gas monoatomici. Le stesse formule restano però valide anche per i gas poliatomici. In questo caso l'energia potenziale di interazione tra le molecole dipende non solo dalle loro mutue distanze, ma anche dalla mutua orientazione. Se il moto delle molecole si può supporre classico, il che è sempre possibile, si può dire allora che U_{12} è una funzione delle coordinate dei centri di massa delle molecole e di certe coordinate di rotazione (degli angoli) che ne determinano l'orientazione nello spazio. È facile capire che la differenza da un gas monoatomico è che bisogna intendere ora con dV_a il prodotto dei differenziali di tutte le suddette coordinate della molecola. Ma le coordinate di rotazione si possono sempre scegliere tali che l'integrale $\int dV_a$ resti come prima uguale al volume V occupato dal gas. Infatti, l'integrazione sulle coordinate

del centro di massa dà questo volume, e l'integrazione sugli angoli dà una certa costante; gli angoli si possono normalizzare in modo tale che questa costante sia uguale a uno. Pertanto tutte le formule ricavate in questo paragrafo conservano la stessa forma anche per i gas poliatomici, con la sola differenza che nella (74,5) dV è ora il prodotto dei differenziali delle coordinate che determinano la distanza relativa tra due molecole e la loro orientazione relativa[1]).

Tutte le formule ricavate hanno senso, ovviamente, se l'integrale (74,5) converge. A tale scopo è in ogni caso indispensabile che le forze di interazione tra le molecole decrescano assai rapidamente con la distanza: alle grandi distanze U_{12} deve decrescere piú rapidamente che non $1/r^3$ [2]).

Se questa condizione non è soddisfatta, il gas composto di particelle identiche non può in generale esistere come corpo omogeneo. In questo caso, ogni porzione della sostanza sarà soggetta a forze molto grandi provenienti dalle parti lontane del gas. Pertanto le porzioni situate vicino e lontano dal confine del volume occupato dal gas vengono a trovarsi in condizioni nettamente diverse, il che ha per effetto la rottura della omogeneità del gas.

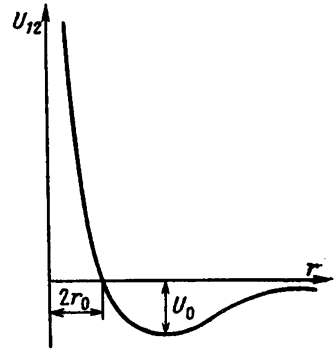

Fig. 11

Per i gas monoatomici la funzione $U_{12}(r)$ ha la forma rappresentata nella fig. 11; sull'asse delle ascisse è rappresentata la distanza r tra gli atomi. Alle piccole distanze U_{12} cresce al diminuire della distanza, il che corrisponde alle forze di repulsione tra gli atomi; la curva, a partire pressappoco dal punto in cui interseca l'asse delle ascisse, va bruscamente in alto, cosicché U_{12} diventa ben presto estremamente grande, corrispondentemente alla mutua « non penetrabilità » degli atomi (per questo motivo la distanza r_0 è detta talvolta raggio dell'atomo). Alle grandi distanze U_{12} aumenta lentamente, tendendo asintoticamente a zero. L'aumento di U_{12} con la distanza corrisponde alla mutua attrazione degli atomi. Il punto di minimo di U_{12} corrisponde a un certo equilibrio stabile. Allora il valore assoluto dell'energia, U_0, in questo punto in generale non è grande

[1]) Se le particelle del gas sono dotate di spin, la forma della funzione U_{12} dipende, in generale, dalla direzione degli spin. In questo caso, all'integrazione in dV si aggiunge la sommatoria sulle direzioni dello spin.

[2]) Per tutti i gas atomici o molecolari questa condizione è sempre verificata: le forze di interazione tra gli atomi elettricamente neutri o tra le molecole (comprese quelle dipolari), una volta presa la media sulle mutue orientazioni delle particelle, decrescono alle grandi distanze secondo la legge $U_{12} \backsim 1/r^6$ (vedi III, § 89).

(U_0 è dell'ordine di grandezza della temperatura critica della sostanza in esame).

Nel caso di un gas poliatomico, l'energia di interazione ha un andamento analogo, benché non possa, ovviamente, essere rappresentata come la curva della fig. 11, in quanto è funzione di un numero piú grande di variabili.

Questi dati sull'andamento della funzione U_{12} sono sufficienti per determinare il segno di $B(T)$ nei casi limite delle temperature alte e basse. Alle alte temperature ($T \gg U_0$) in tutta la regione $r > 2r_0$ si ha $|U_{12}|/T \ll 1$ e l'espressione integranda in $B(T)$ (74,5) è prossima a zero. Pertanto il valore dell'integrale è determinato essenzialmente dalla regione $r < 2r_0$ in cui U_{12}/T è positivo e grande; in questa regione l'espressione integranda è quindi positiva e, di conseguenza, è positivo anche tutto l'integrale. Cosí, alle alte temperature $B(T)$ è positivo.

Viceversa, alle basse temperature ($T \ll U_0$) è la regione $r > 2r_0$, in cui ora U_{12}/T è negativo e grande in modulo, a giocare un ruolo dominante nell'integrale. Quindi a temperature sufficientemente basse $B(T)$ deve essere negativo, e la dipendenza di $B(T)$ dalla temperatura è del tipo esponenziale $-\exp(U_0/T)$. Essendo positivo alle alte temperature e negativo a quelle basse, $B(T)$ deve passare, a una determinata temperatura, per lo zero [1]).

Consideriamo infine il processo di Joule — Thomson che avviene in un gas reale. La variazione di temperatura in questo processo è data dalla derivata

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \tag{74,9}$$

(vedi la (18,2)). Per un gas perfetto questa derivata, ovviamente, si annulla. Per un gas avente l'equazione di stato (74,8), otteniamo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{N}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT} - B\right) = \frac{N}{2C_p}\int\left[e^{-U_{12}/T}\left(1 - \frac{U_{12}}{T}\right) - 1\right]dV. \tag{74,10}$$

Cosí come abbiamo dimostrato per $B(T)$, possiamo convincerci che alle alte temperature sarà $(\partial T/\partial P)_W < 0$, cioè il gas, nel processo di Joule — Thomson, passa dalla pressione piú alta a quella piú bassa con un aumento della temperatura. Alle basse temperature si ha $(\partial T/\partial P)_W > 0$, cioè la temperatura del gas diminuisce al

---

[1]) La temperatura T_B per cui $B(T_B) = 0$ si chiama *punto di Boyle*. Rappresentando le curve che danno la grandezza PV/T in funzione di P per T dato, l'isoterma $T = T_B$ ha per $P \to 0$ una tangente orizzontale e separa le isoterme ad inclinazione iniziale positiva e negativa (tutte le isoterme partono dal punto $PV/T = 1$, $P = 0$).

diminuire della pressione. A una determinata temperatura del gas (*punto d'inversione*) l'effetto Joule — Thomson deve quindi cambiare di segno [1]).

PROBLEMI

1. Determinare $B(T)$ per un gas le cui particelle si respingono secondo la legge $U_{12} = \alpha/r^n$ $(n > 3)$.

Soluzione. Nella (74,5) scriviamo $dV = 4\pi r^2 dr$ ed integriamo per parti in dr (da 0 a ∞); dopo la sostituzione $\alpha/Tr^n = x$ l'integrale si riduce a una funzione Γ e si ottiene

$$B(T) = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{\alpha}{T}\right)^{3/n}\Gamma\left(1-\frac{3}{n}\right).$$

2. Si chiama *volatilità* di un gas la pressione P^* che un gas, cosí rarefatto che lo si possa considerare perfetto, avrebbe per valori dati della temperatura e del potenziale chimico. Determinare la volatilità di un gas il cui potenziale termodinamico è (74,7).

Soluzione. Il potenziale chimico del gas è (μ_{perf} della (42,6))

$$\mu = \mu_{\text{perf}} + BP = T\ln P + \chi(T) + BP.$$

Eguagliandolo, in base alla definizione di volatilità, all'espressione $T\ln P^* + \chi(T)$, otteniamo (con la stessa approssimazione per cui è valida l'espressione (74,7))

$$P^* = P\left(1+\frac{BP}{T}\right) = \frac{NT}{V}\left(1+\frac{2NB}{V}\right).$$

§ 75. *Sviluppo in serie di potenze della densità*

L'equazione di stato (74,6) ricavata al paragrafo precedente rappresenta di fatto i primi due termini dello sviluppo della pressione in serie di potenze di $1/V$

$$P = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + \dots\right). \qquad (75,1)$$

Il primo termine dello sviluppo corrisponde al caso di un gas perfetto. Il secondo si ottiene tenendo conto dell'interazione a coppie tra le molecole, mentre ai termini successivi corrisponde l'interazione tra tre, quattro, ecc. molecole [2]).

I coefficienti B, C, . . . nello sviluppo (75,1) si chiamano secondo, terzo, ecc. *coefficienti del viriale.* Per determinare queste grandezze conviene partire dal calcolo non dell'energia libera, ma del potenzia-

---

[1]) Ricordiamo che stiamo considerando un gas lievemente non perfetto, consideriamo cioè pressioni relativamente piccole. Soltanto in questa approssimazione è valido il risultato ottenuto: il punto d'inversione è indipendente dalla pressione (cfr. il problema 4 del § 76).

[2]) Il piccolo parametro adimensionale su cui si esegue lo sviluppo è in realtà il rapporto Nv_0/V tra il « volume » di una molecola v_0 e il volume del gas V/N riferito a una molecola.

le Ω. Consideriamo ancora un gas monoatomico e partiamo dalla formula generale (35,5) che, per un gas di particelle identiche, si scrive

$$e^{-\Omega/T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p,\, q)/T} d\Gamma_N. \qquad (75,2)$$

Abbiamo introdotto il fattore $1/N!$ e l'integrazione si estende a tutto lo spazio delle fasi di un sistema di N particelle (cfr. la (31,7)).

Nei termini successivi della somma su N l'energia $E_N(p, q)$ ha la seguente forma. Per $N = 0$ si ha ovviamente $E_0(p, q) \equiv 0$. Per $N = 1$ si ha semplicemente l'energia cinetica di un atomo: $E_1(p, q) = p^2/2m$. Per $N = 2$ essa è composta dall'energia cinetica di due atomi e dalla loro energia di interazione

$$E_2(p, q) = \sum_{a=1}^{2} \frac{p_a^2}{2m} + U_{12}.$$

Analogamente si ha

$$E_3(p, q) = \sum_{a=1}^{3} \frac{p_a^2}{2m} + U_{123},$$

dove U_{123} è l'energia di interazione tra tre atomi (che, in generale, non si riduce alla somma $U_{12} + U_{13} + U_{23}$), ecc.

Sostituiamo queste espressioni nella (75,2) e introduciamo la notazione

$$\xi = \frac{e^{\mu/T}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT} d^3p = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/T}. \qquad (75,3)$$

Vedremo piú avanti che questa espressione non è altro che

$$\xi = \frac{P_{\text{perf}}}{T},$$

dove P_{perf} è la pressione di un gas perfetto per T e V dati. Otteniamo

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!} \int\int e^{-U_{12}/T} dV_1\, dV_2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\xi^3}{3!} \int\int\int e^{-U_{123}/T} dV_1\, dV_2\, dV_3 + \ldots \right\}.$$

Ciascuna delle U_{12}, U_{123}, ... è una funzione solo delle mutue distanze tra gli atomi; quindi, introducendo le coordinate relative degli atomi (per esempio, rispetto al primo atomo), diminuiamo

di uno la molteplicità degli integrali ed otteniamo il fattore supplementare V

$$\Omega = -PV = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2 V}{2!} \int e^{-U_{12}/T} dV_2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\xi^3 V}{3!} \int\int e^{-U_{123}/T} dV_2 dV_3 + \dots \right\}.$$

Infine, sviluppiamo questa espressione in serie di potenze di ξ; la serie ottenuta si può scrivere nella forma

$$P = T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{n!} \xi^n, \tag{75,4}$$

dove

$$J_1 = 1, \quad J_2 = \int (e^{-U_{12}/T} - 1)\, dV_2,$$

$$J_3 = \int\int (e^{-U_{123}/T} - e^{-U_{12}/T} - e^{-U_{13}/T} - e^{-U_{23}/T} + 2)\, dV_2\, dV_3, \tag{75,5}$$

ecc. Gli integrali J_n sono costruiti secondo una legge evidente: l'espressione integranda in J_n è sensibilmente diversa da zero solo se gli n atomi sono vicini gli uni agli altri, cioè se gli n atomi entrano in collisione.

Derivando la (75,4) rispetto a μ, otteniamo il numero di particelle nel gas, poiché

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

Tenendo conto che secondo la definizione (75,3) si ha $\partial\xi/\partial\mu = \xi/T$, otteniamo

$$N = V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{(n-1)!} \xi^n. \tag{75,6}$$

Le due equazioni (75,4) e (75,6) determinano in forma parametrica (ξ è il parametro) la relazione tra P, V e T, cioè l'equazione di stato del gas. Eliminando da esse ξ, si può ottenere l'equazione di stato nella forma della serie (75,1) contenente un numero qualunque di termini[1]).

[1]) In prima approssimazione, $P = T\xi$, $N = V\xi$, da cui $P = NT/V = P_{\text{perf}}$. In seconda approssimazione

$$P = T\xi \left(1 + \frac{J_2}{2} \xi\right), \quad N = V\xi (1 + J_2 \xi);$$

eliminando da queste uguaglianze ξ (con la stessa approssimazione), otteniamo

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{N^2 T}{2V^2} J_2,$$

il che coincide con la (74,6).

§ 76. *Formula di Van der Waals*

Nei gas l'interazione tra le molecole è molto debole. All'aumentare di essa le proprietà del gas si allontanano sempre di piú da quelle dei gas perfetti e, in fin dei conti, il gas si trasforma in un corpo condensato, un liquido. In quest'ultimo l'interazione tra le molecole è grande, e le proprietà di questa interazione (come le proprietà del liquido) dipendono fortemente dal tipo di liquido. Per questo motivo è impossibile, come è stato già detto, ricavare delle formule generali che descrivano quantitativamente le proprietà del liquido.

Tuttavia si può trovare una certa *formula di interpolazione* che descriva qualitativamente il passaggio dal gas al liquido. Questa formula deve fornire dei risultati esatti in due casi limite. Per i gas rarefatti essa deve trasformarsi in formule valide per i gas perfetti. All'aumentare della densità, quando il gas si approssima al liquido, essa invece deve tener conto della compressibilità limitata della materia. Una tale formula descriverà allora qualitativamente il comportamento del gas anche nella fase intermedia.

Per ricavare una tale formula, studiamo in dettaglio la deviazione di un gas dallo stato perfetto alle alte temperature. Come nei paragrafi precedenti, considereremo prima un gas monoatomico; per le stesse considerazioni di prima, tutte le formule ricavate saranno applicabili ugualmente ai gas poliatomici.

Il carattere dell'interazione tra gli atomi del gas descritto al § 74 (fig. 11) permette di determinare la forma dei primi termini dello sviluppo di $B(T)$ in serie di potenze dell'inverso della temperatura; in questo caso, considereremo piccolo il rapporto

$$\frac{U_0}{T} \ll 1. \tag{76,1}$$

Tenendo conto che U_{12} è una funzione solo della distanza r tra gli atomi, scriviamo nell'integrale (74,5) $dV = 4\pi r^2\, dr$. Dividendo la regione di integrazione in dr in due parti, scriviamo

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-U_{12}/T})\, r^2\, dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-U_{12}/T})\, r^2\, dr.$$

Ma per i valori di r compresi tra 0 e $2r_0$ l'energia potenziale U_{12} è in generale molto grande. Pertanto si può trascurare nel primo integrale il termine $\exp(-U_{12}/T)$ rispetto a uno. Allora questo integrale diventa uguale alla grandezza positiva $b = 16\pi r_0^3/3$ (assumendo per un gas monoatomico r_0 come raggio dell'atomo, b è il quadruplo del suo volume). Nel secondo integrale si ha dappertutto $|U_{12}|/T \leqslant U_0/T \ll 1$. Pertanto si può sviluppare la sua espressione integranda in serie di potenze di U_{12}/T, limitandosi al primo termine

che non scompare. Allora il secondo integrale diventa

$$-\frac{2\pi}{T}\int_{2r_0}^{\infty}|U_{12}|r^2\,dr=-\frac{2a}{T},$$

dove a è una costante positiva. Troviamo quindi che

$$B(T)=b-\frac{a}{T}. \tag{76,2}$$

Sostituendo questa espressione nelle (74,4) e (74,7), troviamo l'energia libera del gas

$$F=F_{\text{perf}}+\frac{N^2}{V}(bT-a) \tag{76,3}$$

e il suo potenziale termodinamico

$$\Phi=\Phi_{\text{perf}}+NP\left(b-\frac{a}{T}\right). \tag{76,4}$$

La formula di interpolazione richiesta può essere ricavata dalla formula (76,3) che di per sé non soddisfa alle condizioni necessarie in quanto non tiene conto della compressibilità limitata della materia. Sostituendo nella (76,3) l'espressione di F_{perf} ricavata dalla (42,4), otteniamo

$$F=Nf(T)-NT\ln\frac{e}{N}-NT\left(\ln V-\frac{Nb}{V}\right)-\frac{N^2a}{V}. \tag{76,5}$$

Ricavando la formula (74,4) per l'energia libera di un gas, abbiamo supposto che il gas, pur non essendo cosí rarefatto da potersi considerare perfetto, avesse però un volume sufficientemente grande (tale da poter trascurare le collisioni a tre a tre, ecc. tra le molecole), cioè che le distanze tra le molecole in generale fossero di gran lunga maggiori delle loro dimensioni. Si può quindi dire che il volume V del gas è in ogni caso notevolmente piú grande di Nb. Quindi,

$$\ln(V-Nb)=\ln V+\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right)\approx\ln V-\frac{Nb}{V}.$$

Di conseguenza, si può scrivere la (76,5) nella forma

$$F=Nf(T)-NT\ln\frac{e}{N}(V-Nb)-\frac{N^2a}{V}=$$

$$=F_{\text{perf}}-NT\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right)-\frac{N^2a}{V}. \tag{76,6}$$

Scritta cosí, questa formula soddisfa alle condizioni poste sopra, poiché per V grandi essa si trasforma nella formula che dà l'energia libera di un gas perfetto, e per V piccoli essa rivela che il gas non può indefinitamente comprimersi (per $V<Nb$ l'argomento del logaritmo diventa negativo).

Se l'energia libera è nota, si può determinare la pressione del gas

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

ossia

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT. \tag{76,7}$$

Questa è l'equazione di stato di interpolazione richiesta di un gas reale, detta *equazione di Van der Waals*. Essa è, ovviamente, una delle numerose formule di interpolazione possibili che soddisfano alle condizioni poste, e non esiste nessun motivo fisico per preferire una alle altre. La formula di Van der Waals è solo la piú semplice e pratica[1]).

Dalla (76,6) si può trovare l'entropia del gas

$$S = S_{\text{perf}} + N \ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right), \tag{76,8}$$

e poi la sua energia $E = F + TS$

$$E = E_{\text{perf}} - \frac{N^2 a}{V}. \tag{76,9}$$

Si vede di qui che il calore specifico $C_v = (\partial E/\partial T)_V$ di un gas di Van der Waals coincide con il calore specifico di un gas perfetto; esso dipende solo dalla temperatura e, in particolare, può essere costante. Il calore specifico C_p, invece, come è facile vedere (vedi il problema 1), dipende non solo dalla temperatura, ma anche dal volume e perciò non può essere costante.

Il secondo termine nella (76,9) corrisponde all'energia di interazione tra le molecole del gas; è ovvio che esso è negativo, poiché tra le molecole prevalgono in media le forze di attrazione.

PROBLEMI

1. Trovare $C_p - C_v$ per un gas reale descritto dalla formula di Van der Waals.

Soluzione. Applicando la formula (16,10) e l'equazione di Van der Waals, troviamo

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^3}(V - Nb)^2}.$$

2. Trovare l'equazione di un processo adiabatico per un gas di Van der Waals con il calore specifico C_v costante.

---

[1]) Nell'applicazione di questa formula i valori delle costanti a e b si devono scegliere in modo tale da ottenere un miglior accordo con l'esperienza. In questo caso, non si può piú considerare la costante b come il quadruplo del volume della molecola, anche se si tratta di un gas monoatomico.

Soluzione. Sostituendo nella (76,8) $S_{\text{perf}} = N \ln V + Nc_v \ln T$ (le costanti inessenziali sono omesse) e rendendo S costante, troviamo la relazione

$$(V - Nb)\, T^{c_v} = \text{costante}.$$

Essa differisce dall'equazione corrispondente per un gas perfetto poiché si è sostituito V con $V - Nb$.

3. Per lo stesso gas trovare la variazione di temperatura se il volume V_1 si dilata, nel vuoto, fino al volume V_2.

Soluzione. Nella dilatazione nel vuoto l'energia del gas resta costante. Pertanto dalla formula (76,9) (con $E_{\text{perf}} = NC_vT$) troviamo

$$T_2 - T_1 = \frac{Na}{C_v}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

4. Per un gas di Van der Waals trovare la dipendenza del punto d'inversione dell'effetto Joule — Thomson dalla temperatura.

Soluzione. Il punto d'inversione è dato dall'uguaglianza $(\partial T/\partial V)_P = T/V$ (vedi la (74,9)). Sostituendovi la T ricavata dalla (76,7), essa dà un'equazione che deve essere risolta contemporaneamente alla (76,7). Il calcolo algebrico conduce alla seguente dipendenza del punto d'inversione dalla pressione:

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a}{9b}\left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a}P}\right)^2.$$

Per ogni valore della pressione $P < a/3b^2$ esistono due punti d'inversione tra i quali la derivata $(\partial T/\partial P)_W$ è positiva, fuori di questo intervallo di temperature è negativa. Per $P > a/3b^2$ i punti di inversione non esistono e si ha dappertutto $(\partial T/\partial P)_W < 0$[1]).

§ 77. *Relazione tra il coefficiente del viriale e l'ampiezza di diffusione*

Calcolando i coefficienti del viriale nei §§ 74-76, siamo partiti dalla statistica classica, il che praticamente è sempre giustificato. Tuttavia presenta un interesse metodologico il problema del calcolo di questi coefficienti nel caso quantistico: è il caso dell'elio a temperature sufficientemente basse. Mostriamo come si può calcolare il secondo coefficiente del viriale tenendo conto della quantizzazione dell'interazione binaria tra le particelle del gas (*E. Beth*, *G. E. Uhlenbeck*, 1937). Considereremo un gas monoatomico i cui atomi non hanno momento elettronico; tenendo in vista il caso dell'elio, supporremo anche, per fissare le idee, che i nuclei degli atomi non abbiano spin e che gli atomi siano regolati dalla statistica di Bose.

All'approssimazione che ci interessa è sufficiente conservare nella formula (35,3), determinante il potenziale Ω, solo i primi tre termini della somma su N

$$\Omega = -T \ln \left\{1 + \sum_n e^{(\mu - E_{1n})/T} + \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T}\right\}. \qquad (77,1)$$

---

[1]) Al caso esaminato alla fine del § 74 corrisponde il punto d'inversione superiore per $P \to 0$ ($T_{\text{inv}} = 2a/b$). Il punto d'inversione inferiore per P piccole può essere assente poiché il gas è liquefatto.

E_{1n} indica qui i livelli di energia di un singolo atomo, e E_{2n} i livelli di energia di un sistema di due atomi interagenti. Il nostro scopo è di calcolare nelle grandezze termodinamiche soltanto i termini correttivi che sono legati direttamente all'interazione tra gli atomi; quanto ai termini correttivi legati agli effetti di scambio quantistici e presenti nel gas perfetto, essi sono dati dalla formula (56,15) secondo la quale la parte di scambio del secondo coefficiente del viriale è (nel caso della statistica di Bose)

$$B_{\text{scamb}} = -\frac{1}{2}(\pi\hbar^2/mT)^{3/2}. \tag{77,2}$$

Quindi, il nostro compito si riduce al calcolo della somma

$$Z^{(2)} = \sum_n \exp\left(\frac{2\mu - E_{2n}}{T}\right),$$

dalla quale si deve sottrarre l'espressione che si sarebbe ottenuta nel caso di due atomi non interagenti.

I livelli di energia E_{2n} sono composti dall'energia cinetica del moto del centro di massa dei due atomi ($p^2/4m$, dove $\mathbf{p}$ è l'impulso, m la massa dell'atomo) e dall'energia del loro moto relativo; indichiamo l'ultima con ε. Questi sono i livelli di energia di una particella di massa $m/2$ (la massa ridotta di due atomi) che si muove in un campo a simmetria centrale $U_{12}(\mathbf{r})$ (U_{12} è l'energia potenziale di interazione tra gli atomi). Il moto del centro di massa è sempre quasi-classico, e integrando in modo usuale sulle coordinate e sugli impulsi (cfr. § 42), otteniamo

$$Z^{(2)} = Ve^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum e^{-\varepsilon/T}.$$

Indicando con Z_{int} la parte della somma $Z^{(2)}$ che è legata all'interazione tra le particelle, si può scrivere Ω nella forma

$$\Omega = \Omega_{\text{perf}} - TVe^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} Z_{\text{int}}.$$

Considerando il secondo termine come una piccola correzione al primo ed esprimendolo in funzione di T, V e N (mediante la formula (45,5) che dà il potenziale chimico di un gas perfetto), otteniamo per l'energia libera l'espressione

$$F = F_{\text{perf}} - T\frac{8N^2}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{\text{int}}.$$

Derivando rispetto a V, otteniamo la pressione, e la parte richiesta del coefficiente del viriale legata all'interazione tra gli atomi sarà

$$B_{\text{int}}(T) = -8\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{\text{int}}. \tag{77,3}$$

Lo spettro dei livelli di energia ε è composto dallo spettro discreto dei valori negativi (corrispondenti al moto finito relativo degli atomi) e dallo spettro continuo dei valori positivi (moto infinito). Indichiamo i primi con ε_n, i secondi si possono scrivere nella forma p^2/m, dove $\mathbf{p}$ è l'impulso del moto relativo degli atomi che si trovano a grande distanza l'uno dall'altro. La somma

$$\sum_n e^{|\varepsilon_n|/T}$$

sullo spettro discreto entra completamente in Z_{int}. Nell'integrale sullo spettro continuo bisogna separare la parte corrispondente al moto libero delle particelle non interagenti. A tale scopo utilizziamo il seguente artifizio.

Per grandi valori di r la funzione d'onda dello stato stazionario con il momento orbitale l e con l'energia positiva p^2/m ha la forma asintotica

$$\psi = \frac{\text{costante}}{r} \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{p}{\hbar} r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right),$$

dove le fasi $\delta_l = \delta_l(p)$ dipendono dalla forma del campo $U_{12}(r)$ (vedi III, § 33). Supponiamo formalmente che la regione di variazione della distanza r sia limitata da un valore R molto grande ma finito. Allora l'impulso p potrà assumere solo una serie discreta di valori determinati dalla condizione al contorno che richiede l'annullamento di ψ per $r = R$

$$\frac{p}{\hbar} R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi,$$

dove s sono interi. Ma per R grande la serie di questi valori è molto densa e nella somma

$$\sum_{\mathbf{p}} e^{-p^2/mT}$$

si può passare all'integrazione. A tale scopo per l dato moltiplichiamo l'espressione nel segno di somma per

$$ds = \frac{1}{\pi}\left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp}\right) dp$$

ed integriamo in dp; il risultato ottenuto va moltiplicato ancora per $2l + 1$ (molteplicità di degenerazione nelle direzioni del momento orbitale) e sommato su l

$$\sum_{\mathbf{p}} e^{-p^2/mT} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty \left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp}\right) e^{-p^2/mT}\, dp.$$

Per le particelle regolate dalla statistica di Bose e non aventi spin, le funzioni d'onda dipendenti dalle coordinate devono essere sim-

metriche; questo significa che sono ammissibili i soli valori pari di l, cosicché la somma su l è estesa a tutti i numeri pari.

Per un moto libero tutte le fasi sono $\delta_l = 0$. Pertanto l'espressione che resta (per $\delta_l = 0$) è la parte della somma che va omessa, in quanto non legata all'interazione tra gli atomi. Quindi, per la Z_{int} richiesta otteniamo la seguente espressione:

$$Z_{\text{int}} = \sum_n e^{|\varepsilon_n|/T} + \frac{1}{\pi} \sum_l \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mT} dp, \qquad (77,4)$$

e il coefficiente del viriale $B = B_{\text{scamb}} + B_{\text{int}}$ è

$$B(T) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} (1 + 16 Z_{\text{int}}). \qquad (77,5)$$

Come è noto, le fasi δ_l determinano l'ampiezza di diffusione delle particelle moventisi nel campo $U_{12}(r)$ secondo la formula[1])

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{2ip} \sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos\theta),$$

dove P_l sono i polinomi di Legendre, θ è l'angolo formato dalle direzioni di incidenza e di diffusione; la somma in questo caso è estesa a tutti i valori pari di l. In conseguenza di ciò, risulta possibile esprimere l'integrale nella (77,4) in funzione dell'ampiezza di diffusione. E precisamente, è facile verificare con una sostituzione diretta dell'espressione di $f(\theta)$ la validità della seguente relazione:

$$\sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} = \frac{1}{2\hbar} \frac{d}{dp} \{p[f(0) + f^*(0)]\} + \\ + \frac{i}{4\pi\hbar^2} \int p^2 \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p}\right) do.$$

La somma a primo membro è proprio quella dell'espressione integranda della (77,4), e dopo la sua sostituzione (e l'integrazione per parti in uno dei termini) otteniamo

$$Z_{\text{int}} = \sum_n e^{|\varepsilon_n|/T} + \frac{1}{\pi\hbar mT} \int_0^\infty p^2 e^{-p^2/mT} [f(0) + f^*(0)] dp + \\ + \frac{i}{(2\pi\hbar)^2} \int\int p^2 e^{-p^2/mT} \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p}\right) dp\, do. \qquad (77,6)$$

Se il campo $U_{12}(r)$ contiene dei livelli discreti, a temperature sufficientemente basse, la dipendenza di $B(T)$ dalla temperatura sarà determinata soprattutto da una somma sui livelli discreti

[1]) Vedi III, § 123. La sezione di diffusione nell'elemento di angolo solido do è $|f(\theta)|^2 do$.

crescente esponenzialmente al diminuire di T. Tuttavia, i livelli discreti possono anche non esistere; allora il coefficiente del viriale dipenderà dalla temperatura come una potenza di T (se si tiene conto che per $p \to 0$ l'ampiezza di diffusione tende a un limite costante, è facile trovare che a temperature sufficientemente basse B sarà essenzialmente determinato dal termine B_{scamb}).

È da notare che nel caso di interazione debole, in cui le collisioni tra le particelle possono essere descritte dall'approssimazione di Born, l'ampiezza di diffusione è piccola e il terzo termine nella (77,6), quadratico rispetto a questa ampiezza, può essere omesso. In un'interazione debole non esistono stati legati e quindi non esiste neanche il primo termine nella (77,6). Utilizzando la nota espressione per l'ampiezza di diffusione $f(0)$ nell'approssimazione di Born, si può facilmente vedere che l'espressione per F coincide esattamente con la formula (32,3) (senza termine quadratico), come doveva essere nel caso in esame.

PROBLEMA

Nel caso quasi-classico determinare la correzione quantistica (dell'ordine di $\hbar^2$) al coefficiente del viriale $B(T)$ di un gas monoatomico.

Soluzione. La correzione all'energia libera classica è data dalla formula (33,15). Tenendo presente che in questo caso si ha solo l'interazione binaria tra gli atomi e che U_{12} è una funzione solo della distanza tra gli atomi, troviamo

$$B_{\text{quant}} = \frac{\pi\hbar^2}{6mT^3} \int_0^\infty \left(\frac{dU_{12}}{dr}\right)^2 e^{-U_{12}/T} r^2\, dr.$$

Questa espressione è la correzione al valore fondamentale classico dato dalla formula (74,5). Osserviamo che $B_{\text{quant}} > 0$.

§ 78. *Grandezze termodinamiche del plasma classico*

Il metodo di calcolo delle grandezze termodinamiche di un gas reale, esposto al § 75, è inapplicabile per un gas composto di particelle cariche interagenti secondo la legge di Coulomb, poiché in questo caso gli integrali che figurano nelle formule sono divergenti. Pertanto un gas di questo tipo necessita di uno studio particolare.

Consideriamo un gas completamente ionizzato (*plasma*). Indichiamo con $z_a e$ le cariche delle sue particelle, dove l'indice a distingue i vari tipi di ioni (e è la carica elementare, z_a sono degli interi positivi e negativi). Sia poi n_{a0} il numero di ioni dell'a-esimo tipo nell'unità di volume del gas. È ovvio che il gas nel suo insieme è elettricamente neutro, cioè

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \tag{78,1}$$

Supporremo che il gas devii debolmente dallo stato perfetto. A tale scopo è indispensabile in ogni caso che l'energia media dell'interazione coulombiana tra due ioni ($\sim(ze)^2/r$, dove $r \sim n^{-1/3}$ è la distanza media tra gli ioni) sia piccola rispetto all'energia cinetica media degli ioni ($\sim T$). Quindi, deve essere $(ze)^2 n^{1/3} \ll T$ ossia

$$n \ll \left(\frac{T}{z^2e^2}\right)^3. \tag{78,2}$$

Poiché il plasma è elettricamente neutro, il valore medio dell'energia di interazione coulombiana tra le sue particelle, se esse fossero tutte uniformemente distribuite nello spazio l'una indipendente dall'altra, si annullerebbe. Pertanto le prime correzioni alle grandezze termodinamiche del plasma (rispetto ai loro valori in un gas perfetto) compaiono solo se si tiene conto della correlazione tra le posizioni delle diverse particelle. Per ricordarsi di questo fatto, chiameremo *correlative* queste correzioni.

Cominciamo dalla definizione di correzione E_{cor} all'energia del plasma. Come è noto dall'elettrostatica, l'energia dell'interazione elettrica di un sistema di particelle cariche può essere scritta come la semisomma dei prodotti delle cariche per i potenziali del campo creato da tutte le altre cariche nei punti in cui si trovano. Nel caso in esame si ha

$$E_{\text{cor}} = V \cdot \frac{1}{2} \sum_a e z_a n_{a0} \varphi_a, \tag{78,3}$$

dove φ_a è il potenziale del campo creato dalle altre cariche e agente sullo ione dell'a-esimo tipo. Per calcolare questi potenziali procediamo nel seguente modo[1]).

Ciascuno ione crea attorno a sé una certa *nube ionica* carica non uniformemente (in media a simmetria sferica). In altre parole, se si sceglie uno ione qualunque del gas e si considera la densità di distribuzione degli altri ioni rispetto a quello dato, questa densità dipenderà soltanto dalla distanza r dal centro. Indichiamo con n_a la densità di distribuzione degli ioni (dell'a-esimo tipo) in questa nube ionica. L'energia potenziale di ciascuno ione dell'a-esimo tipo nel campo elettrico esistente attorno al dato ione è $z_a e\varphi$, dove φ è il potenziale del campo. Pertanto, in accordo con la formula di Boltzmann (38,6), abbiamo

$$n_a = n_{a0} \exp\left(-\frac{z_a e\varphi}{T}\right). \tag{78,4}$$

Il coefficiente costante si è posto uguale a n_{a0}, poiché lontano dal centro (dove $\varphi \to 0$) la densità della nube ionica deve diventare la densità ionica media del gas.

[1]) Il metodo esposto è stato applicato da *P. Debye* e *E. Hückel* (1923) al calcolo delle grandezze termodinamiche degli elettroni forti.

Il potenziale φ del campo nella nube ionica è legato alla densità di cariche in essa (uguale a $\sum ez_a n_a$) dall'equazione elettrostatica di Poisson

$$\Delta\varphi = -4\pi e \sum_a z_a n_a. \tag{78,5}$$

Le formule (78,4-5) costituiscono il sistema di equazioni del campo elettrico *autocompatibile* di elettroni e di ioni.

In seguito alla nostra ipotesi sulla debolezza relativa dell'interazione tra gli ioni, l'energia $ez_a\varphi$ è piccola rispetto a T, e la formula (78,4) può essere scritta approssimativamente come segue:

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0} e z_a}{T}\varphi. \tag{78,6}$$

Sostituendo questa espressione nella (78,5) e tenendo conto della condizione (78,1) richiedente che il gas nel suo insieme sia neutro, otteniamo l'equazione

$$\Delta\varphi - \varkappa^2\varphi = 0, \tag{78,7}$$

dove si è posto

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi e^2}{T}\sum_a n_{a0} z_a^2. \tag{78,8}$$

La quantità $\varkappa$ ha la dimensione dell'inverso di una lunghezza.

La soluzione a simmetria centrale dell'equazione (78,7) è

$$\varphi = \text{costante} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}.$$

In prossimità immediata del centro, il campo deve trasformarsi in un campo propriamente coulombiano di una data carica (che indichiamo con $z_b e$). In altre parole, per r sufficientemente piccole deve essere $\varphi \approx ez_b/r$; di qui si vede che bisogna porre costante $= z_b e$, cosicché la distribuzione del potenziale richiesta è data dalla formula

$$\varphi = ez_b \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{78,9}$$

Di qui si vede, tra l'altro, che il campo diventa molto piccolo a distanze grandi rispetto a $1/\varkappa$. Pertanto la lunghezza $1/\varkappa$ può essere considerata come determinante le dimensioni della nube ionica creata da un dato ione (essa si chiama anche *raggio di Debye*). In tutti i calcoli qui eseguiti si suppone, ovviamente, che questo raggio sia grande rispetto alla distanza media tra gli ioni (condizione che coincide evidentemente con quella (78,2)).

Sviluppando il potenziale (78,9) in serie di valori piccoli $\varkappa r$, troviamo che

$$\varphi = \frac{ez_b}{r} - ez_b\varkappa + \ldots$$

I termini omessi si annullano per $r = 0$. Il primo termine è il campo coulombiano dello ione stesso in esame. Il secondo è, evidentemente, il potenziale creato da tutti gli altri ioni della nube nel punto in cui si trova il dato ione; questa è proprio la quantità che deve essere sostituita nella formula (78,3): $\varphi_a = -ez_a\varkappa$.

Quindi, otteniamo la seguente espressione per la parte «correlativa» dell'energia del plasma:

$$E_{\text{cor}} = -\frac{V}{2}\varkappa e^2 \sum_a n_{a0} z_a^2 = -Ve^3 \sqrt{\frac{\pi}{T}} \left(\sum_a n_{a0} z_a^2\right)^{3/2}, \quad (78,10)$$

ossia, introducendo il numero totale dei diversi ioni del gas $N_a = n_{a0}V$

$$E_{\text{cor}} = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}. \quad (78,11)$$

Questa energia è inversamente proporzionale alla radice quadrata della temperatura e del volume del gas.

Integrando la relazione termodinamica $\frac{E}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{E}{T}$, si può ricavare da E_{cor}, la correzione corrispondente all'energia libera

$$F = F_{\text{perf}} - \frac{2e^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2} \quad (78,12)$$

(la costante di integrazione va posta uguale a zero, poiché per $T \to \infty$ deve essere $F = F_{\text{perf}}$). Di qui la pressione è

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{e^3}{3V^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{T}} \left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}, \quad (78,13)$$

dove $N = \sum N_a$. Il potenziale termodinamico Φ si può ottenere da F applicando il teorema sulle piccole correzioni (come è stato fatto al § 74), considerando cioè il secondo termine nella (78,12) come una piccola correzione a F_{perf} ed esprimendola, con l'approssimazione richiesta, in funzione delle variabili P e T[1])

$$\Phi = \Phi_{\text{perf}} - \frac{2e^3}{3T} \left(\frac{\pi P}{N}\right)^{1/2} \left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}. \quad (78,14)$$

---

[1]) Questo metodo non poteva essere applicato al passaggio dalla (78,11) alla (78,12), poiché l'energia (78,11) non è stata espressa in funzione delle variabili S e V, indispensabili a questo scopo.

§ 79. *Metodo delle funzioni di correlazione*

Il pregio del metodo di Debye — Hückel, esposto al paragrafo precedente, è nella sua semplicità e chiarezza fisica. D'altra parte, il suo difetto principale consiste nell'impossibilità di generalizzare i calcoli delle approssimazioni successive secondo la concentrazione. Pertanto esporremo in breve anche un altro metodo (proposto da *N. N. Bogoljubov*, 1946) che, sebbene sia piú complicato, permette però, in linea di principio, di calcolare anche i termini successivi dello sviluppo delle grandezze termodinamiche.

Questo metodo è basato sullo studio delle cosiddette *funzioni di correlazione* tra le posizioni simultanee di piú particelle in punti dati dello spazio. La piú semplice e la piú importante è la funzione di correlazione binaria w_{ab} proporzionale alla probabilità che due particelle (di ione) si trovino contemporaneamente nei punti $\mathbf{r}_a$ ed $\mathbf{r}_b$ (i due ioni a e b possono essere sia dello stesso tipo che di tipi diversi). Poiché il gas è isotropo ed omogeneo, questa funzione dipende ovviamente solo da $r = |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|$. Scegliamo il coefficiente di normalizzazione nella funzione w_{ab} tale che essa tenda ad 1 per $r \to \infty$.

Se la funzione w_{ab} è nota, l'energia E_{cor} cercata può essere trovata integrando secondo la formula evidente[1])

$$E_{\text{cor}} = \frac{1}{2V^2} \sum_{a,b} N_a N_b \int\int u_{ab} w_{ab}\, dV_a\, dV_b, \tag{79,1}$$

dove la sommatoria è estesa a tutti i tipi di ioni e u_{ab} è l'energia dell'interazione coulombiana tra due ioni alla distanza r.

Secondo la formula di distribuzione di Gibbs la funzione w_{ab} è data dalla seguente espressione:

$$w_{ab} = \frac{1}{V^{N-2}} \int \exp\left\{\frac{F - F_{\text{perf}} - U}{T}\right\} dV_1\, dV_2 \ldots dV_{N-2}, \tag{79,2}$$

dove U è l'energia di interazione coulombiana tra tutti gli ioni, e l'integrazione è estesa alle coordinate di tutti gli ioni, tranne i due ioni dati. Per il calcolo approssimato di questo integrale, ricorriamo al seguente artifizio.

Deriviamo l'uguaglianza (79,2) rispetto alle coordinate dello ione b

$$\frac{\partial w_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{w_{ab}}{T}\frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{VT}\sum_c N_c \int \frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b} w_{abc}\, dV_c, \tag{79,3}$$

---

[1]) Questa formula di per sé non è legata, ovviamente, al carattere coulombiano dell'interazione tra le particelle del gas e suppone soltanto che essa sia a coppie.

dove la sommatoria nell'ultimo termine è estesa a tutti i tipi di ioni, e w_{abc} è la funzione di correlazione ternaria definita dalla seguente espressione:

$$w_{abc} = \frac{1}{V^{N-3}} \int \exp\left\{\frac{F - F_{\text{perf}} - U}{T}\right\} dV_1 dV_2 \ldots dV_{N-3}$$

per analogia con la (79,2).

Supponendo il gas sufficientemente rarefatto, e considerando solo i termini del primo ordine, si può esprimere la funzione di correlazione ternaria mediante le correlazioni binarie. Infatti, trascurando la possibilità che tre ioni si possano trovare mutamente vicini, abbiamo

$$w_{abc} = w_{ab} w_{bc} w_{ac}.$$

Con la stessa approssimazione possiamo ritenere che neanche coppie di particelle si possano trovare sufficientemente vicine le une alle altre, perché le w_{ab} si distinguano sensibilmente da uno. Introducendo le grandezze piccole

$$\omega_{ab} = w_{ab} - 1 \tag{79,4}$$

e trascurandone le potenze superiori, possiamo scrivere

$$w_{abc} = \omega_{ab} + \omega_{bc} + \omega_{ac} + 1. \tag{79,5}$$

Sostituendo questa espressione nell'integrale, a secondo membro della (79,3) resta solo il termine in ω_{ac}; gli altri si annullano identicamente in virtú dell'isotropia del gas. Nel primo termine a secondo membro della (79,3) è sufficiente porre $w_{ab} = 1$. Quindi,

$$\frac{\partial \omega_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{1}{T}\frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{TV}\sum_c N_c \int \omega_{ac} \frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b} dV_c.$$

Prendiamo ora la divergenza di entrambi i membri di questa uguaglianza, ricordando che

$$u_{ab} = \frac{z_a z_b e^2}{r}, \qquad \mathbf{r} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a,$$

e tenendo conto della formula già nota

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

L'integrazione diventa banale in virtú della presenza della funzione δ, ed otteniamo

$$\Delta\omega_{ab}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi z_a z_b e^2}{T}\delta(\mathbf{r}) + \frac{4\pi e^2 z_b}{TV}\sum_c N_c z_c \omega_{ac}(\mathbf{r}). \tag{79,6}$$

La soluzione di questo sistema di equazioni si può cercare nella forma

$$\omega_{ab}(\mathbf{r}) = z_a z_b \omega(\mathbf{r}), \tag{79,7}$$

dopo di che il sistema si riduce a una sola equazione

$$\Delta\omega(\mathbf{r}) - \varkappa^2\omega(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e^2}{T}\delta(\mathbf{r}). \tag{79,8}$$

Questa equazione finale ha la stessa forma dell'equazione (78,7) nel metodo di Debye — Hückel (il termine contenente la funzione δ nella (79,8) corrisponde alla condizione al contorno che per $r \to 0$ si impone alla funzione $\varphi(r)$ nella (78,7)). La soluzione dell'equazione (79,8) è

$$\omega(r) = -\frac{e^2}{T}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{79,9}$$

il che determina le funzioni di correlazione binarie nel plasma.

Per calcolare l'energia è sufficiente ora sostituire w_{ab} dalle (79,4), (79,7), (79,9) nella (79,1). Passando all'integrazione sulle coordinate relative di due particelle, troviamo

$$E_{\text{cor}} = -\frac{V}{2}\sum_{a,b} n_a n_b \int_0^\infty \frac{z_a z_b e^2}{r}\frac{z_a z_b e^2}{Tr} e^{-\varkappa r} 4\pi r^2\, dr$$

(il termine 1 in w_{ab} non dà contributo all'energia poiché, per ipotesi, il plasma è elettricamente neutro). Dopo l'integrazione ritroviamo il precedente risultato (78,11).

Nell'approssimazione successiva i calcoli diventano piú laboriosi. In particolare, l'ipotesi (79,5) non è piú sufficiente e occorre introdurre le correlazioni ternarie che non si riducono piú a quelle binarie. Per esse si ottiene un'equazione analoga alla (79,3), contenente ora le correlazioni quaternarie che, però, nella data (seconda) approssimazione si riducono a quelle ternarie[1]).

§ 80. *Grandezze termodinamiche di un plasma degenere*

Nella teoria esposta al § 78 si è supposto che il plasma fosse lontano da degenerazione, cioè fosse regolato dalla statistica di Boltzmann. Consideriamo ora la situazione in cui la temperatura del plasma è cosí bassa che la sua componente elettronica è già degenere

$$T \lesssim \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}, \tag{80,1}$$

[1]) I termini di ordine superiore nelle grandezze termodinamiche del plasma sono stati di fatto calcolati (con un altro metodo) da *A. A. Vedenov* e *A. I. Larkin*, ŽETF 36, 1133 (1959).

dove m è la massa dell'elettrone (cfr. la (57,8)); in questo caso la componente ionica, grazie alla grande massa di ioni, può essere ancora ben lungi da degenerazione. Ricordiamo che la condizione che un plasma degenere sia quasi-perfetto consiste nel richiedere che

$$\frac{mz^{2/3}e^2}{\hbar^2 n^{1/3}} \ll 1 \tag{80,2}$$

(vedi la (57,9)); essa è tanto piú soddisfatta quanto piú elevata è la densità del plasma.

Per un gas degenere le variabili piú convenienti (oltre alla temperatura T e al volume V) sono i suoi potenziali chimici μ_a che si usano al posto del numero di particelle N_a[1]). Ciò premesso, calcoleremo il potenziale termodinamico Ω rispetto a queste variabili. Osserviamo che in questo caso non tutti i potenziali chimici sono variabili indipendenti; essi sono connessi l'uno all'altro da una relazione proveniente dalla condizione di neutralità elettrica del plasma

$$\sum_a z_a N_a = \sum_a z_a \frac{\partial\Omega}{\partial\mu_a} = 0. \tag{80,3}$$

Usiamo la formula

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\lambda}\right)_{T,\,V,\,\mu_a} = \left\langle \frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda} \right\rangle$$

che esprime la derivata di Ω rispetto a un certo parametro λ in funzione della stessa derivata dell'operatore di Hamilton del sistema (cfr. le formule analoghe (11,4), (15,11)). Nel nostro caso prendiamo come parametro λ il quadrato della carica e^2. L'operatore di Hamilton del plasma contiene e^2 nel coefficiente generale nell'operatore di interazione coulombiana $\hat{U}$ tra le particelle. Pertanto

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial e^2}\right)_{T,\,V,\,\mu_a} = \left\langle \frac{\partial\hat{H}}{\partial e^2} \right\rangle = \frac{1}{e^2}\langle\hat{U}\rangle, \tag{80,4}$$

cosicché il calcolo di Ω si riduce al calcolo del valore medio $\langle\hat{U}\rangle$.

Vedremo che in un plasma degenere quasi-perfetto, gioca un ruolo dominante nelle correzioni alle grandezze termodinamiche del gas perfetto, la parte di scambio dell'interazione elettrica tra gli elettroni (che è inessenziale nel caso classico e di cui non si è tenuto conto al § 78). Tenendone conto scriveremo nell'operatore $\hat{U}$ solo i termini descriventi l'interazione coulombiana tra gli elettroni.

---

[1]) Per la definizione del concetto di potenziali chimici delle componenti di una miscela vedi § 85.

È piú facile calcolare $\langle \hat{U} \rangle$ applicando il metodo della quantizzazione seconda. Seguendo questo metodo (vedi III, §§ 64, 65), introduciamo un sistema di funzioni d'onda normalizzate $\psi_{\mathbf{p}\sigma}$ descriventi gli stati degli elettroni liberi che si muovono nel volume V con impulsi $\mathbf{p}$ e proiezioni dello spin σ ($\sigma = \pm 1/2$). L'impulso $\mathbf{p}$ assume una serie infinita di valori discreti, gli intervalli tra i diversi valori di $\mathbf{p}$ tendono a zero per $V \to \infty$. Introduciamo poi gli operatori $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ e $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ di annichilazione e creazione degli elettroni negli stati $\psi_{\mathbf{p}\sigma}$ e definiamo gli operatori ψ come

$$\hat{\psi} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \psi_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}, \quad \hat{\psi}^+ = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \psi^*_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}. \tag{80,5}$$

L'interazione coulombiana tra le particelle ha un carattere «binario»; l'operatore di questa interazione si scrive, nel metodo della quantizzazione seconda, sotto forma di integrale

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int\int \hat{\psi}^+(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \hat{\psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) \, dV_1 \, dV_2. \tag{80,6}$$

La media richiesta di questo operatore si esegue in due tempi: prima si prende la media su un dato stato quantistico del sistema e poi la media sulla distribuzione quantistica di equilibrio nei diversi stati quantistici. In un plasma quasi-perfetto $\hat{U}$ funge da piccola perturbazione. Calcoliamo la media di questa grandezza in prima approssimazione della teoria delle perturbazioni, cioè rispetto agli stati di un sistema di particelle non interagenti, in altre parole, di un gas perfetto.

La media quantistica consiste nel prendere il corrispondente elemento di matrice diagonale. Dopo la sostituzione degli operatori ψ (80,5), l'operatore (80,6) si presenta in forma di somma di termini contenenti i diversi prodotti degli operatori annichilazione e creazione, presi a quattro a quattro

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum \langle \mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2' | U_{12} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle \hat{a}^+_{\mathbf{p}_1'\sigma_1} \hat{a}^+_{\mathbf{p}_2'\sigma_2} \hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma_2} \hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma_1}, \tag{80,7}$$

dove la sommatoria è estesa a tutti gli impulsi e alle proiezioni dello spin, e $\langle \mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2' \mid U_{12} \mid \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle$ sono gli elementi di matrice dell'energia di interazione tra due elettroni $U_{12} = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Visto che l'interazione coulombiana non dipende dagli spin, questi elementi si prendono per transizioni senza cambiamento delle proiezioni degli spin degli elettroni, cioè possono essere calcolati a partire dalle funzioni orbitali

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}.$$

Tra tutti i termini della somma (80,7) hanno gli elementi di matrice diagonali solo quelli che contengono due coppie di operatori $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$, $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ con gli stessi indici e, inoltre, il prodotto $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ va sostituito semplicemente con il numero di occupazione $n_{\mathbf{p}\sigma}$ di un dato stato quantistico degli elettroni[1]). Ponendo $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}'_1$, $\mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_2$, otteniamo i termini

$$\frac{e^2}{2V^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} n_{\mathbf{p}_1\sigma_1} n_{\mathbf{p}_2\sigma_2} \int \frac{dV_1\, dV_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \tag{80,8}$$

e ponendo $\mathbf{p}'_1 = \mathbf{p}_2$, $\mathbf{p}'_2 = \mathbf{p}_1$, $\sigma_1 = \sigma_2$, otteniamo i termini

$$-\frac{e^2}{2V^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2} \sum_{\sigma} n_{\mathbf{p}_1\sigma} n_{\mathbf{p}_2\sigma} \int e^{i(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)/\hbar} \frac{dV_1\, dV_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{80,9}$$

(il segno meno è dovuto qui alla permutazione degli operatori $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1\sigma}$ e $\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}$, indispensabile per ridurre il prodotto $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma}$ alla forma $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma}$; ricordiamo che nel caso dei fermioni questi operatori sono anticommutativi).

I termini (80,8) rappresentano semplicemente l'energia di interazione coulombiana tra gli elettroni distribuiti uniformemente nello spazio. Come è stato già detto al § 78, poiché il plasma è elettricamente neutro, questi termini, in realtà, si elidono identicamente con termini analoghi che esprimono l'energia di interazione tra le altre particelle (ioni) e gli elettroni (e in relazione a ciò la divergenza dell'integrale nella (80,8) si può trascurare). I termini (80,9) contenenti gli elementi di matrice non diagonali del potenziale coulombiano esprimono l'effetto di scambio richiesto[2]).

Tenendo presente che per un volume macroscopico V gli impulsi assumono praticamente una serie continua di valori, si può passare dalla sommatoria su $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ all'integrazione in $V^2 d^3p_1\, d^3p_2/(2\pi\hbar)^6$ (in questo caso la restrizione $\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2$ diventa inessenziale). L'integrale nella (80,9) è uguale a[3])

$$V \int e^{i(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)\mathbf{r}/\hbar} \frac{dV}{r} = V \frac{4\pi\hbar^2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2}.$$

---

[1]) Quanto ai termini contenenti i prodotti di quattro operatori con gli stessi indici, il loro numero è piccolo rispetto al numero di termini con due diverse coppie degli stessi indici, e pertanto non occorre tenerne conto (il contributo a $\hat{\Omega}$ da parte di questi termini conterrebbe il fattore supplementare $1/V$).

[2]) Per una migliore comprensione della struttura dei termini (80,8) e (80,9) richiamiamo l'attenzione sul fatto che nei primi le coppie di operatori $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$, $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ con gli stessi indici provengono dagli operatori ψ presi nello stesso punto dello spazio ($\mathbf{r}_1$ o $\mathbf{r}_2$); nei termini (80,9) queste coppie provengono dagli operatori ψ presi nei diversi punti.

[3]) Qui è stata utilizzata la nota espressione per la componente di Fourier del potenziale coulombiano

$$\int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{dV}{r} = \frac{4\pi}{k^2}$$

(vedi nota alla pag. 396).

L'espressione (80,9) assume finalmente la forma

$$-2\pi e^2 V \sum_\sigma \int\int \frac{n_{\mathbf{p}_1\sigma} n_{\mathbf{p}_2\sigma}}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2} \frac{d^3p_1 d^3p_2}{(2\pi)^6 \hbar^4}.$$

La media statistica di questa espressione si prende (nell'approssimazione considerata) sulla distribuzione di equilibrio del gas perfetto. Data l'indipendenza statistica delle particelle del gas perfetto nei diversi stati quantistici, si ha allora $\langle n_{\mathbf{p}_1\sigma} n_{\mathbf{p}_2\sigma}\rangle = \bar{n}_{\mathbf{p}_1\sigma}\bar{n}_{\mathbf{p}_2\sigma}$; i valori medi $\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma}$ sono dati dalla formula di distribuzione di Fermi $\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} = [e^{(\varepsilon-\mu_e)/T}+1]^{-1}$ (μ_e è il potenziale chimico degli elettroni). Infine, dato che l'espressione ottenuta è semplicemente proporzionale a e^2, in virtú della (80,4), essa dà immediatamente la correzione richiesta al potenziale termodinamico del plasma

$$\Omega_{\text{scamb}} = -\frac{4\pi e^2}{\hbar^4} V \int\int \frac{\bar{n}_{\mathbf{p}_1}\bar{n}_{\mathbf{p}_2}}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2} \frac{d^3p_1 d^3p_2}{(2\pi)^6} \tag{80,10}$$

(*E. Wigner*, *F. Seitz*, 1934).

Nel caso limite di degenerazione intensa del gas di elettroni ($T \ll \hbar^2 n^{2/3}/m$) la distribuzione $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ si riduce a una funzione «a gradini» ($\bar{n}_{\mathbf{p}} = 1$ per $p \leqslant p_F$, $\bar{n}_{\mathbf{p}} = 0$ per $p \geqslant p_F$). Il calcolo dell'integrale conduce allora al risultato [1])

$$\Omega_{\text{scamb}} = -V\frac{e^2 p_F^4}{4\pi^3\hbar^4} = -V\frac{e^2 m^2 \mu_e^2}{\pi^3\hbar^4}. \tag{80,11}$$

Questa stessa grandezza, se si esprime in essa il potenziale chimico in funzione della densità del numero di elettroni $n_e = N_e/V$ (secondo la (57,3)), dà la correzione all'energia libera

$$F_{\text{scamb}} = -N_e \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} e^2 n_e^{1/3}. \tag{80,12}$$

---

[1]) L'integrale

$$I = \int\int \frac{d^3p_1 d^3p_2}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2}, \quad p_1,\ p_2 \leqslant p_F,$$

si riduce con la sostituzione $\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 = \mathbf{q}$, $(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2)/2 = \mathbf{s}$ all'integrale $I = \int\int q^{-2} d^3q\, d^3s$ esteso alla regione $|\mathbf{s} \pm \mathbf{q}/2| \leqslant p_F$. L'integrale $\int d^3s$ (per $\mathbf{q}$ dato) è il volume compreso tra due sfere di raggio p_F e con i centri a distanza q

$$\int d^3s = \frac{4\pi}{3} h^2 (3p_F - h), \quad h = p_F - \frac{q}{2}.$$

Integrando poi in d^3q sulla regione $0 < q < 2p_F$, otteniamo $I = 4\pi^2 p_F^4$.

Nel caso limite inverso di un gas di Boltzmann ($\mu_e < 0$, $|\mu_e| \gg T$) il calcolo secondo la formula (80,10) dà[1])

$$\Omega_{\text{scamb}} = -V \frac{e^2 m^2 T^2}{4\pi^2 \hbar^4} e^{2\mu_e/T} \tag{80,13}$$

oppure, esprimendo μ_e in funzione di n_e secondo la (46,1a),

$$F_{\text{scamb}} = -V \frac{\pi e^2 \hbar^2 n_e^2}{2mT}. \tag{80,14}$$

Per $T \sim \mu_e$ la correzione di scambio è $F_{\text{scamb}} \sim Ve^2 n^{4/3}$, mentre la correzione di correlazione, trovata al § 78, è $F_{\text{cor}} \sim Ve^3 n^{3/2} T^{1/2}$; e, in virtú dell'ipotesi che il gas sia quasi-perfetto, si ha

$$\frac{F_{\text{cor}}}{F_{\text{scamb}}} \sim \left(\frac{e^2 n^{1/3}}{T}\right)^{1/2} \ll 1,$$

cioè la correzione elettronica di scambio è principale. Tuttavia all'aumentare della temperatura F_{scamb} decresce piú rapidamente che non F_{cor} (per $T \gg \mu_e$: $F_{\text{scamb}} \sim T^{-1}$, e $F_{\text{cor}} \sim T^{-1/2}$). Pertanto esiste una regione in cui le due correzioni sono dello stesso ordine di grandezza. Ma in questa regione la degenerazione del plasma è già inessenziale e, di conseguenza, per la correzione di correlazione si possono già utilizzare le formule classiche (78,11-14)[2]).

Nei ragionamenti precedenti si è supposto che la componente ionica del plasma fosse non solo non degenere, ma anche quasi-perfetta, cioè che l'energia di interazione tra gli ioni fosse piccola rispetto alla loro energia termica: $n^{1/3}e^2 \ll T$[3]).
Ma se la densità del plasma è non troppo grande

$$\frac{me^2}{\hbar^2} \ll n^{1/3} \ll \frac{e^2 M}{\hbar^2} \tag{80,15}$$

(M è la massa dello ione), la temperatura $T \sim n^{1/3}e^2$ è superiore alla temperatura di degenerazione degli ioni

$$T \sim e^2 n^{1/3} \gg \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{M} \tag{80,16}$$

---

[1]) In questo caso

$$\overline{n}_{\mathbf{p}_1} \overline{n}_{\mathbf{p}_2} = \exp\left\{\frac{2\mu_e}{T} - \frac{p_1^2 + p_2^2}{2mT}\right\} = \exp\left\{\frac{2\mu_e}{T} - \frac{4s^2 + q^2}{4mT}\right\},$$

e l'integrazione in $d^3s d^3q$ va estesa a tutto lo spazio $\mathbf{q}$ e allo spazio $\mathbf{s}$.

[2]) Il problema del calcolo della correzione di correlazione per un grado di degenerazione arbitrario degli elettroni presenta, ciò nondimeno, un interesse metodologico. Questo problema sarà studiato in un altro volume del presente Corso (volume IX).

[3]) In questa e nelle altre stime che seguono poniamo per semplicità $z = 1$ (plasma d'idrogeno).

(dove $T \ll e^4M/\hbar^2$). In queste condizioni la componente ionica forma un sistema non degenere ma essenzialmente non perfetto. All'energia minima di interazione tra gli ioni e tra gli elettroni corrisponde allora una disposizione ordinata dei nuclei, cioè i nuclei formano un reticolo cristallino (*A. A. Abrikossov*, 1960). Questo fa sí che l'energia dell'interazione coulombiana immediata tra le diverse particelle non è piú mutuamente compensata in modo completo. In ogni cella del reticolo il campo degli ioni è compensato dagli elettroni che in essa si trovano. Ma l'energia di interazione tra le particelle nell'ambito di una cella (le cui dimensioni sono $\sim n^{-1/3}$) è diversa da zero. Secondo una stima grossolana, questa energia è circa $e^2n^{1/3}$, e per tutto il reticolo (con il numero di celle $N \sim Vn$) la sua energia di legame è

$$|E_{\text{ret}}| \sim Ne^2n^{1/3} \sim Ve^2n^{4/3}. \tag{80,17}$$

Quanto all'ordine di grandezza, essa coincide con l'energia di scambio della componente elettronica degenere del plasma. Per un reticolo stabile l'energia di legame è, ovviamente, negativa [1]).

[1]) Per il calcolo quantitativo dell'energia di legame di un reticolo vedi *A. A. Abrikossov*, ŽETF 39, 1797 (1960).

Capitolo VIII

EQUILIBRIO DELLE FASI

§ 81. *Condizioni di equilibrio delle fasi*

Lo stato (di equilibrio) di un corpo omogeneo è caratterizzato da due grandezze termodinamiche qualsiasi, per esempio dal volume V e dall'energia E. Tuttavia non c'è nessun motivo di affermare che per ogni coppia di valori assegnati V e E all'equilibrio termico corrisponderà esattamente lo stato omogeneo del corpo. Può risultare che per un volume e un'energia assegnati il corpo non è omogeneo all'equilibrio termico e si separa in due parti omogenee a contatto che si trovano in stati diversi.

Tali stati della materia, che possono esistere contemporaneamente in mutuo equilibrio ed essere a contatto, si chiamano *fasi* della materia.

Scriviamo le condizioni di mutuo equilibrio di due fasi. Prima di tutto, cosí come per qualunque corpo in equilibrio, le temperature T_1 e T_2 delle due fasi devono essere le stesse

$$T_1 = T_2.$$

Inoltre, deve essere verificata la condizione di uguaglianza delle pressioni delle due fasi

$$P_1 = P_2,$$

poiché sulla superficie di contatto le forze con cui le fasi agiscono l'una sull'altra devono essere uguali e opposte.

Infine, deve essere verificata la condizione di uguaglianza dei potenziali chimici delle due fasi

$$\mu_1 = \mu_2$$

che, per due fasi, si ricava allo stesso modo in cui al § 25 si sono ottenuti i potenziali chimici per due domini a contatto del corpo. Se i potenziali sono espressi in funzione della pressione e della temperatura, indicando con T e P le temperature e le pressioni uguali delle due fasi, otteniamo l'equazione

$$\mu_1 (P, T) = \mu_2 (P, T), \tag{81,1}$$

da cui la pressione e la temperatura delle fasi in equilibrio si possono esprimere come funzioni l'una dell'altra. Quindi, due fasi non si possono trovare in mutuo equilibrio a pressioni e temperature qualsiasi; l'assegnazione di una di queste grandezze determina completamente l'altra.

Portando la pressione e la temperatura sugli assi coordinati, i punti in cui è possibile l'equilibrio delle fasi giacciono su una certa curva (curva di equilibrio delle fasi). I punti che si trovano all'esterno di questa curva rappresenteranno allora stati omogenei del corpo. Al variare dello stato del corpo lungo una linea che interseca la curna di equilibrio si ha una separazione delle fasi (nel punto d'intersezione della curva) e il corpo passa poi ad un'altra fase. Osserviamo che variando lentamente lo stato del corpo quest'ultimo può talvolta restare omogeneo anche nel caso in cui, all'equilibrio completo, dovrebbe iniziare la separazione delle fasi (tali sono, per esempio, un vapore surraffreddato e un liquido surriscaldato). Tali stati sono tuttavia metastabili.

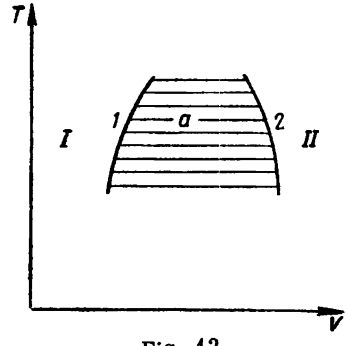

Fig. 12

Rappresentando l'equilibrio delle fasi con un diagramma in cui la temperatura e il volume (riferito a una certa quantità di materia) si portano sugli assi coordinati, gli stati contenenti contemporaneamente due fasi occuperanno un intero dominio del piano e non soltanto una curva; questa differenza dal diagramma P, T è dovuta al fatto che, contrariamente alla pressione, il volume V non è lo stesso nelle due fasi, e si ottiene come risultato il diagramma rappresentato nella fig. 12. I punti dei domini I e II situati da ambo le parti del dominio tratteggiato corrispondono alla prima e alla seconda fase omogenea. Il dominio tratteggiato rappresenta gli stati in cui le due fasi sono in mutuo equilibrio: in un punto a qualunque si trovano in equilibrio le fasi I e II i cui volumi specifici sono determinati dalle ascisse dei punti 1 e 2 che si trovano su una orizzontale passante per il punto a. Dalla conservazione della quantità di materia è facile concludere che le quantità delle fasi I e II sono allora inversamente proporzionali alle lunghezze dei segmenti $a1$ e $a2$ (la cosiddetta *regola della leva*).

Analogamente alle condizioni di equilibrio di due fasi, l'equilibrio di tre fasi di una stessa materia è determinato dalle uguaglianze

$$P_1 = P_2 = P_3, \qquad T_1 = T_2 = T_3, \qquad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3. \tag{81,2}$$

Indicando ancora con P e T i valori generali della pressione e della temperatura delle tre fasi, otteniamo le condizioni

$$\mu_1 (P, T) = \mu_2 (P, T) = \mu_3 (P, T). \tag{81,3}$$

Sono due equazioni a due incognite P e T; esse hanno per soluzioni determinate coppie di valori di P e T. Gli stati in cui esistono contemporaneamente tre fasi (i cosiddetti *punti tripli*) saranno rappresentati nel diagramma P, T da punti che sono i punti di intersezione delle curve di equilibrio a due a due (fig. 13; i domini I, II, III sono domini di tre fasi omogenee). L'equilibrio di piú di tre fasi di una stessa materia è, evidentemente, impossibile.

Nel diagramma T, V l'intorno di un punto triplo ha la forma rappresentata nella fig. 14, dove i domini tratteggiati sono domini

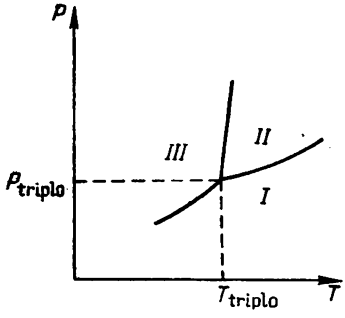

Fig. 13

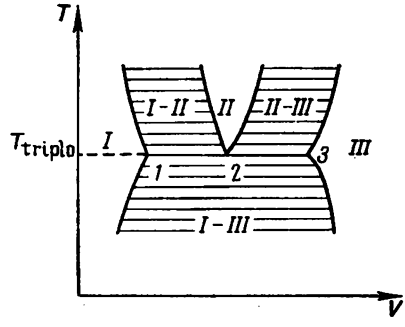

Fig. 14

di equilibrio delle fasi a due a due; i volumi specifici delle tre fasi che sono in equilibrio nel punto triplo (a temperatura T_{tr}) sono determinati dalle ascisse dei punti *1*, *2*, *3*.

La transizione da una fase nell'altra è accompagnata da emanazione o assorbimento di una certa quantità di calore (*calore della transizione*). In accordo con le condizioni di equilibrio, una tale transizione avviene a pressione e temperatura costanti. Ma in un processo che avviene a pressione costante la quantità di calore assorbita dal corpo è pari alla variazione della sua funzione termica. Pertanto il calore della transizione riferito a una molecola è

$$q = w_2 - w_1, \tag{81,4}$$

dove w_1 e w_2 sono funzioni termiche delle due fasi, riferite a una molecola. La grandezza q è positiva se nella transizione dalla prima fase alla seconda il calore si assorbe, e negativa se il calore si emana.

Poiché μ (per i corpi composti di una stessa sostanza) è il potenziale termodinamico per una molecola, si può scrivere: $\mu = \varepsilon - Ts + Pv$ (ε, s, v sono, rispettivamente, l'energia, l'entropia e il volume molecolari). Pertanto la condizione $\mu_1 = \mu_2$ dà

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0,$$

dove T e P sono la temperatura e la pressione delle due fasi, da cui

$$q = T\,(s_2 - s_1). \tag{81,5}$$

Osserviamo che questa formula segue immediatamente dal fatto che $q = \int T\,ds$ e la temperatura è costante (questa formula è qui applicabile, poiché la transizione è reversibile: le due fasi nella transizione restano in mutuo equilibrio).

Supponiamo che le curve della fig. 15 rappresentino i potenziali chimici di due fasi come funzioni della temperatura (per una data pressione). Il punto d'intersezione delle due curve determina la temperatura T_0 per cui (a una data pressione) le due fasi si possono trovare in mutuo equilibrio. Per tutte le altre temperature può esistere o una o l'altra fase. È facile vedere che a temperature minori di T_0 esiste, cioè è stabile, la prima fase, e a temperature maggiori di T_0 la seconda. Questo segue dal fatto che è stabile lo stato in cui μ è minore (poiché il potenziale termodinamico tende a un minimo per P e T date). D'altra parte, nel punto d'intersezione delle due curve il valore della derivata $\partial\mu_1/\partial T$ è maggiore di $\partial\mu_2/\partial T$, cioè l'entropia della prima fase $s_1 = -\partial\mu_1/\partial T$ è minore dell'entropia della seconda, $s_2 = -\partial\mu_2/\partial T$. Pertanto il calore della transizione, $q = T\,(s_2 - s_1)$, è positivo. Quindi, possiamo concludere che se all'aumentare della temperatura il corpo passa da una fase in un'altra vi è assorbimento di calore. Questo risultato si potrebbe ottenere anche dal principio di Le Chatelier.

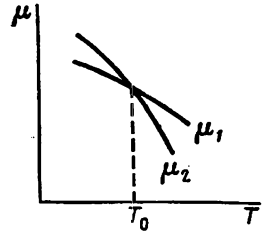

Fig. 15

PROBLEMI

1. Determinare la pressione in dipendenza dalla temperatura di un vapore saturo posto al di sopra di un solido (il vapore va considerato come un gas perfetto; sia il gas che il solido posseggono i calori specifici costanti).

Soluzione. Il potenziale chimico del vapore è dato dalla formula (43,3), quello del solido dalla formula (65,6) (poiché la pressione del vapore saturo è relativamente piccola, si può trascurare per il solido la grandezza PV e ritenere Φ pari a F). Uguagliando le due espressioni, troviamo

$$P = \text{costante}\cdot T^{(c_{p2}-c_1)}e^{(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{02})/T},$$

dove l'indice 1 si riferisce al solido e 2 al vapore.

Nella stessa approssimazione, si può ritenere la funzione termica del solido uguale alla sua energia; il calore di transizione (*calore di sublimazione*) $q = w_2 - w_1$ è

$$q = (c_{p2} - c_1)\,T + (\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}).$$

In particolare, il calore di transizione per $T = 0$ è $q_0 = \varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}$, cosicché si può scrivere $P = \text{costante} \cdot T^{(c_{p2}-c_1)} e^{-q_0/T}$.

2. Determinare la velocità di evaporazione, nel vuoto, di un corpo condensato.

Soluzione. La velocità di evaporazione nel vuoto è determinata dal numero di particelle abbandonanti, nell'unità di tempo, l'unità di superficie del corpo. Consideriamo un corpo che si trova in equilibrio con il suo vapore saturo. In questo caso il numero di particelle abbandonanti la superficie del corpo è pari al numero di particelle incidenti durante lo stesso intervallo di tempo su questa superficie ed « attaccantisi » ad essa, cioè è

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi m T}}(1-R),$$

dove $P_0 = P_0(T)$ è la pressione del vapore saturo, ed R un certo coefficiente di riflessione medio delle particelle del gas che entrano in collisione con la superficie del corpo (vedi la (39,2)). Se P_0 non è troppo grande, il numero di particelle abbandonanti la superficie del corpo non dipende dalla presenza o meno del vapore nello spazio circostante, cosicché l'espressione trovata determina la velocità richiesta di evaporazione nel vuoto.

§ 82. *Formula di Clapeyron — Clausius*

Deriviamo rispetto alla temperatura i due membri della condizione di equilibrio

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T).$$

È da ricordare, ovviamente, che la pressione P non è una variabile indipendente, ma una funzione della temperatura determinata da questa stessa equazione. Pertanto scriviamo

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial T} + \frac{\partial\mu_1}{\partial P}\frac{dP}{dT} = \frac{\partial\mu_2}{\partial T} + \frac{\partial\mu_2}{\partial P}\frac{dP}{dT},$$

e poiché $(\partial\mu/\partial T)_P = -s$, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ (vedi la (24,12)), otteniamo

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \tag{82,1}$$

dove s_1, v_1 e s_2, v_2 sono le entropie e i volumi molecolari delle due fasi.

In questa formula conviene esprimere la differenza $s_1 - s_2$ in funzione del calore di transizione da una fase all'altra. Sostituendo $q = T(s_2 - s_1)$, troviamo la *formula di Clapeyron — Clausius*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \tag{82,2}$$

Essa determina la variazione della pressione delle fasi in equilibrio al variare della temperatura o, in altre parole, la variazione della pressione con la temperatura lungo la curva di equilibrio delle fasi. La stessa formula scritta cosí

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q},$$

determina la variazione della temperatura di transizione tra le due fasi (per esempio, del punto di congelamento o del punto di ebollizione) al variare della pressione. Poiché il volume molecolare del gas è sempre maggiore del volume del liquido e poiché quando il liquido si trasforma in vapore il calore è assorbito, la temperatura di ebollizione, all'aumentare della pressione, aumenta sempre ($dT/dP > 0$). Il punto di congelamento, invece, si innalza o si abbassa, all'aumentare della pressione, a seconda che aumenti o diminuisca il volume del corpo in fusione[1]).

Tutte queste conseguenze della formula (82,2) sono in pieno accordo con il principio di Le Chatelier. Consideriamo, per esempio, un liquido in equilibrio con il suo vapore saturo. All'aumentare della pressione la temperatura di ebollizione deve aumentare e, di conseguenza, una parte del vapore si trasformerà in liquido, il che implicherà a sua volta una diminuzione della pressione, cioè il sistema sembra opporsi all'azione tendente a rompere l'equilibrio.

Consideriamo il caso particolare della formula (82,2), in cui si tratta dell'equilibrio del solido o liquido con il suo vapore. La formula (82,2) determina la variazione della pressione del vapore saturo in funzione della temperatura.

Il volume del gas è in generale notevolmente maggiore di quello di un corpo condensato contenente lo stesso numero di particelle. Pertanto possiamo trascurare nella (82,2) il volume v_1 rispetto al volume v_2 (assumiamo il gas come la seconda fase), cioè possiamo ritenere che $dP/dT = q/Tv_2$. Considerando il vapore come un gas perfetto, esprimiamone il volume in funzione della pressione e della temperatura secondo la formula $v_2 = T/P$; otteniamo allora $dP/dT = qP/T^2$, ossia

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{T^2}. \tag{82,3}$$

È da notare che negli intervalli di temperatura nei quali il calore di transizione si può assumere costante, la pressione del vapore saturo varia con la temperatura secondo la legge esponenziale $\sim \exp(-q/T)$.

PROBLEMI

1. Determinare il calore specifico del vapore lungo la curva di equilibrio del liquido e del suo vapore saturo (cioè il calore specifico per un processo in cui il liquido si trova sempre in equilibrio con il suo vapore saturo). Consideriamo il vapore come un gas perfetto.

Soluzione. Il calore specifico richiesto h è

$$h = T\frac{ds}{dT},$$

[1]) Fa eccezione un isotopo liquido di elio He^3, per il quale il calore di fusione in un certo intervallo di temperature è negativo.

dove ds/dT è la derivata lungo la curva di equilibrio, cioè

$$h=T\frac{ds}{dT}=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P+T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}=c_p-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{dT}.$$

Sostituendo a dP/dT l'espressione (82,3) e $v = T/P$, troviamo

$$h=c_p-\frac{q}{T}.$$

Alle basse temperature h è negativo, cioè se si prende il calore in modo tale che il vapore sia sempre in equilibrio con il liquido, la sua temperatura può aumentare.

2. Determinare la variazione di volume di un vapore, in funzione della temperatura, in un processo in cui il vapore si trova sempre in equilibrio con il liquido (cioè lungo la curva di equilibrio del liquido e del suo vapore).

Soluzione. Occorre calcolare la derivata dv/dT lungo la curva di equilibrio

$$\frac{dv}{dT}=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}.$$

Sostituendovi la (82,3) e $v = T/P$ per il volume, troviamo

$$\frac{dv}{dT}=\frac{1}{P}\left(1-\frac{q}{T}\right).$$

Alle basse temperature $dv/dT < 0$, cioè nel processo in questione, il volume del vapore diminuisce all'aumentare della temperatura.

§ 83. *Punto critico*

La curva di equilibrio di fase (nel piano P, T) può arrestarsi in un certo punto (fig. 16); un tale punto si chiama *punto critico*, la temperatura e la pressione corrispondenti sono dette *temperatura critica* e *pressione critica*. A temperature maggiori di T_{cr} e a pressioni

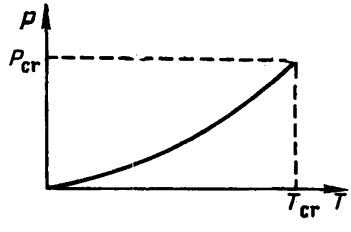

Fig. 16

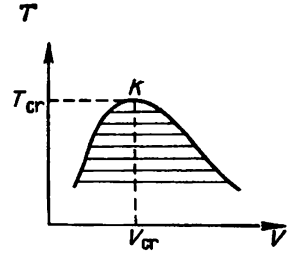

Fig. 17

maggiori di P_{cr} non esistono fasi diverse e il corpo è sempre omogeneo. Si può dire che nel punto critico la differenza tra le due fasi scompare. Il concetto di punto critico è stato introdotto originariamente da *D. I. Mendeleev* (1860).

In presenza di un punto critico il diagramma di equilibrio nelle coordinate T, V ha la forma data nella fig. 17. All'avvicinarsi della

temperatura al suo valore critico, i volumi specifici delle fasi in mutuo equilibrio si avvicinano sino a coincidere nel punto critico (K nella fig. 17). Il diagramma, nelle coordinate P, V, ha una forma analoga.

Se si ha un punto critico, tra due stati qualsiasi della materia può esservi una transizione continua in cui non avviene mai la separazione in due fasi: perché ciò accadesse occorrerebbe cambiare lo stato lungo una qualunque curva contornante il punto critico e non intersecante in nessun punto la curva di equilibrio. In questo senso la presenza di un punto critico rende convenzionale il concetto stesso di fasi diverse, ed è impossibile, in tutti i casi, indicare quali stati siano relativi a una fase e quali all'altra. A essere rigorosi, si può parlare di due fasi solo nel caso in cui esistono tutte e due contemporaneamente e sono a contatto, cioè in punti appartenenti alla curva di equilibrio.

È evidente che il punto critico può esistere solo per fasi che differiscono quantitativamente. Tali sono, ad esempio, un liquido e un gas che differiscono solo per una maggiore o minore interazione tra le molecole.

Viceversa, fasi come un liquido e un solido (cristallo) o le diverse modificazioni cristalline della materia sono qualitativamente distinte poiché la loro simmetria interna è diversa. È chiaro che di ogni proprietà (o elemento) di simmetria si può dire che o esiste o non esiste; essa può comparire o scomparire solo bruscamente, e non gradualmente. In ogni stato il corpo gode o di una o dell'altra simmetria, e quindi si può sempre indicare una delle due fasi alla quale si riferisce. Pertanto il punto critico non può esistere per tali fasi, e la curva di equilibrio deve o andare all'infinito o arrestarsi intersecandosi con le curve di equilibrio delle altre fasi.

Un punto di transizione di fase ordinario non presenta matematicamente singolarità per le grandezze termodinamiche della materia. Infatti, ciascuna delle fasi può esistere (non fosse altro che in uno stato metastabile) anche dall'altro lato del punto di transizione; le disuguaglianze termodinamiche in questo punto sono ancora valide. I potenziali chimici delle due fasi nel punto di transizione sono gli stessi $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$; per ciascuna delle funzioni $\mu_1(P, T)$ e $\mu_2(P, T)$ questo punto non dà niente di particolare[1]).

---

[1]) È da notare tuttavia una certa convenzionalità in queste affermazioni dovuta a una indeterminazione del concetto di $\mu(P, T)$ nella regione metastabile. Uno stato metastabile rappresenta un equilibrio incompleto che gode di un determinato tempo di rilassamento: nel caso in esame, rispetto al processo di formazione di germi di una nuova fase (vedi § 162). Pertanto le funzioni termodinamiche in un tale stato si possono definire senza tener conto di questi processi e non si possono considerare come un prolungamento analitico delle funzioni dalla regione di stabilità corrispondente agli stati di equilibrio completo della materia.

Rappresentiamo nel piano P, V una certa *isoterma* del liquido e del gas, cioè la curva di P in funzione di V durante la dilatazione isotermica di un corpo omogeneo (*abc* e *def* nella fig. 18). Secondo la disuguaglianza termodinamica $(\partial P/\partial V)_T < 0$, P è una funzione decrescente di V. Una tale inclinazione delle isoterme si deve conservare anche oltre i punti d'intersezione con la curva di equilibrio del liquido e del gas (i punti *b* ed *e*); le porzioni *bc* ed *ed* delle isoterme corrispondono a un liquido surriscaldato e ad un vapore surgelato metastabili in cui le disuguaglianze termodinamiche si verificano come prima (per quanto riguarda la variazione isotermica di equilibrio dello stato tra i punti *b* ed *e*, ad essa corrisponde evidentemente il segmento orizzontale *be* sul quale avviene la separazione in due fasi). Tenendo conto del fatto che i punti *b* ed *e* hanno la stessa ordinata P, è chiaro che le due parti dell'isoterma non possono trasformarsi l'una nell'altra in modo continuo e tra di esse deve esistere una discontinuità. Le isoterme si arrestano nei punti (*c* e *d*) in cui è violata la disuguaglianza termodinamica, cioè

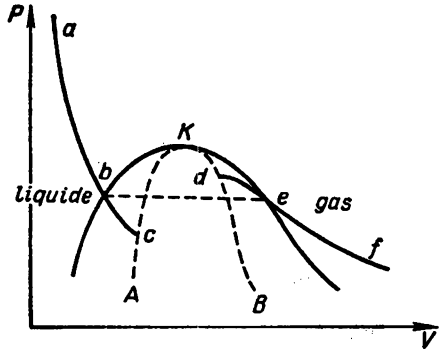

Fig. 18

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{83,1}$$

Costruendo il luogo geometrico dei punti finali delle isoterme del liquido e del gas, otteniamo la curva *AKB* sulla quale le disuguaglianze termodinamiche (per un corpo omogeneo) non si verificano; essa delimita una regione in cui il corpo non può esistere come omogeneo a nessuna condizione. Le regioni comprese tra questa curva e la curva di equilibrio delle fasi corrispondono a un liquido surriscaldato e ad un vapore surgelato[1]). È evidente che le due curve devono essere a contatto nel punto critico. Tra i punti appartenenti alla curva *AKB*, corrisponde agli stati esistenti realmente del corpo

[1]) La porzione dell'isoterma corrispondente al liquido surriscaldato (*bc* nella fig. 18) si può trovare in parte sotto l'asse delle ascisse. In altre parole, un liquido surriscaldato può avere una pressione negativa; un tale liquido agisce sulla superficie che lo delimita con forza diretta all'interno del volume del liquido. Quindi, la pressione non è una grandezza necessariamente positiva, e in natura possono esistere anche (pur essendo solo metastabili) degli stati del corpo con valori negativi della pressione (di cui si è parlato già al § 12).

omogeneo il solo punto critico K, l'unico punto in cui la curva è a contatto con la regione degli stati omogenei stabili.

Conviene ricordare che la condizione (83,1) può essere ottenuta nel punto critico partendo dalle semplici considerazioni seguenti. Nell'intorno del punto critico, i volumi specifici del liquido e del vapore sono vicini l'uno all'altro. Indicando questi volumi con V e $V + \delta V$, scriviamo la condizione di uguaglianza delle pressioni delle due fasi nella forma

$$P(V, T) = P(V + \delta V, T). \tag{83,2}$$

Sviluppando il secondo membro dell'uguaglianza in serie di potenze di δV e dividendo per una grandezza piccola ma finita δV, troviamo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{\delta V}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T + \ldots = 0. \tag{83,3}$$

Si vede di qui che al tendere di δV a zero, cioè nel punto critico, $(\partial P/\partial V)_T$ si deve annullare in ogni caso.

Contrariamente ai punti ordinari dell'equilibrio delle fasi, il punto critico è un punto singolare per le funzioni termodinamiche della materia (lo stesso si può dire per tutta la curva AKB che delimita la regione di esistenza degli stati omogenei del corpo). Il carattere di questa singolarità e il comportamento della materia nell'intorno di un punto critico saranno studiati al § 153.

§ 84. *Legge degli stati corrispondenti*

L'equazione di interpolazione di Van der Waals

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \tag{84,1}$$

è in accordo qualitativo con le proprietà di transizione tra il liquido e il vapore descritte sopra.

Le isoterme determinate da questa equazione sono rappresentate nella fig. 19. Le curve passanti sopra il punto critico K rappresentano le funzioni monotone decrescenti $P(V)$ per $T > T_{cr}$. L'isoterma passante per il punto critico ha in esso un flesso. A temperature $T < T_{cr}$ ogni isoterma ha un minimo e un massimo tra cui è compreso l'intervallo contenente $(\partial P/\partial V)_T > 0$; questi intervalli (tratteggiati nella fig. 19) non corrispondono a nessuno stato omogeneo della materia esistente realmente in natura.

Come è stato già esplicitato al paragrafo precedente, alla transizione di equilibrio liquido-gas corrisponde un segmento di retta orizzontale intersecante l'isoterma. Il livello su cui si deve tracciare questo segmento è determinato dalla condizione di equilibrio di

fase $\mu_1 = \mu_2$ che scriviamo nella forma

$$\int_1^2 d\mu = 0,$$

dove l'integrale è esteso al cammino della transizione dallo stato di una fase allo stato dell'altra. Integrando lungo le isoterme, abbiamo

$$d\mu = v\,dP,$$

cosicché

$$\int_1^2 V\,dP = 0. \qquad (84,2)$$

Dal punto di vista geometrico, questa condizione significa l'uguaglianza delle aree tratteggiate nella fig. 19 per una delle isoterme (*regola di Maxwell*).

La temperatura, il volume e la pressione critici si possono esprimere in funzione dei parametri a e b che figurano nell'equazione di Van der Waals. A tale scopo deriviamo l'espressione (84,1) e scriviamo le equazioni

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

che determinano il punto di flesso sull'isoterma. Insieme all'equazione (84,1) esse danno

$$T_{cr} = \frac{8}{27}\frac{a}{b},$$

$$V_{cr} = 3Nb, \quad P_{cr} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}. \qquad (84,3)$$

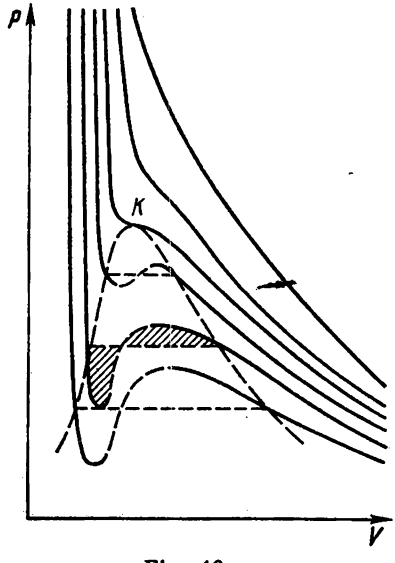

Fig. 19

Introduciamo ora la temperatura, la pressione e il volume ridotti secondo la definizione

$$T' = \frac{T}{T_{cr}}, \quad P' = \frac{P}{P_{cr}}, \quad V' = \frac{V}{V_{cr}}. \qquad (84,4)$$

L'equazione di Van der Waals espressa in funzione di queste grandezze assume la forma

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T' \qquad (84,5)$$

In questa equazione figurano soltanto V', P' e T' e non entrano altre grandezze che caratterizzino la materia in questione. Pertanto la (84,5) è l'equazione di stato di tutti i corpi cui in generale è applicabile l'equazione di Van der Waals. Gli stati in cui due corpi hanno gli stessi T', P' e V' si chiamano *stati corrispondenti* (sono evidentemente corrispondenti gli stati critici di tutti i corpi). Dalla (84,5) segue che se due corpi hanno due delle tre grandezze T', P', V' uguali, allora hanno uguale anche la terza di queste grandezze, vale a dire che essi si trovano in stati corrispondenti (*legge degli stati corrispondenti*).

Le isoterme « ridotte » $P' = P'(V')$ definite dall'equazione (84,5) sono le stesse per tutte le sostanze. Quindi, sono le stesse anche le posizioni dei segmenti di retta che determinano i punti di transizione del liquido in gas. Pertanto si può concludere che alle stesse temperature ridotte tutte le sostanze devono avere: 1) la stessa pressione ridotta del vapore saturo, 2) lo stesso volume specifico ridotto del vapore saturo, 3) lo stesso volume specifico ridotto del liquido che si trova in equilibrio con il vapore saturo.

La legge degli stati corrispondenti può essere applicata anche al calore di transizione dallo stato liquido in quello gassoso. In questo caso deve fungere da « calore di evaporazione ridotto » una quantità adimensionale, cioè q/T_{cr}. Quindi, si può scrivere[1])

$$\frac{q}{T_{cr}} = f\left(\frac{T}{T_{cr}}\right). \tag{84,6}$$

In conclusione osserviamo che la legge degli stati corrispondenti non è specifica per l'equazione di Van der Waals. I parametri che caratterizzano un corpo scompaiono passando alle grandezze ridotte da qualsiasi equazione di stato contenente in tutto due parametri. La legge degli stati corrispondenti, intesa come un'asserzione generale non legata propriamente a questa o a quell'altra forma dell'equazione di stato, è di per sé un po' piú esatta dell'equazione di Van der Waals. Ciò nonostante la sua applicazione è in generale assai limitata.

[1]) A temperature nettamente minori della temperatura critica il rapporto q/T_{cr} è pressappoco uguale a dieci (q è il calore molecolare di evaporazione).

Capitolo IX

SOLUZIONI

§ 85. *Sistemi composti di particelle diverse*

Finora ci siamo limitati all'esame dei corpi composti di particelle identiche. Passiamo ora allo studio di sistemi composti di particelle diverse. Ne fanno parte miscele di vario genere contenenti piú sostanze; se una delle sostanze prevale sulle altre, una tale miscela si chiama *soluzione* delle altre sostanze in quella dominante (solvente)

Si suole chiamare numero di *componenti indipendenti* del sistema il numero di sostanze le cui quantità in equilibrio completo si possono prefissare arbitrariamente. Tutte le grandezze termodinamiche di un sistema all'equilibrio completo sono interamente determinate, per esempio, dai valori della temperatura, della pressione e dai numeri di particelle delle componenti indipendenti. Il numero di componenti indipendenti può non coincidere con il numero totale delle diverse sostanze del sistema se tra queste sostanze può avvenire una reazione chimica; se un tale sistema si trova in equilibrio incompleto, per determinarne le grandezze termodinamiche è necessario, in generale, che siano assegnate le quantità di tutte le sostanze componenti.

È facile generalizzare i risultati ottenuti al § 24 ai corpi composti di diverse sostanze. Prima di tutto, tutte le grandezze termodinamiche devono essere funzioni omogenee del primo ordine rispetto a tutte le variabili additive, cioè ai numeri di diverse particelle e al volume.

Inoltre, al posto di un solo potenziale chimico come derivata di qualche potenziale termodinamico rispetto al numero di particelle (§ 24), compaiono i potenziali chimici μ_i di ciascuna delle componenti della miscela: derivate dei potenziali termodinamici rispetto al numero N_i di particelle di queste componenti. Corrispondentemente occorre scrivere nelle formule (24,5), (24,7-9) in luogo del termine $\mu\, dN$ la somma $\sum \mu_i\, dN_i$.

Quindi, l'espressione del differenziale $d\Phi$ si scrive ora nella forma

$$d\Phi = -S\, dT + V\, dP + \sum_i \mu_i\, dN_i,$$

e il potenziale chimico diventa

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{P,\,T}. \tag{85,1}$$

I potenziali chimici sono allora espressi come funzioni della pressione, temperatura e *concentrazioni*, cioè dei rapporti tra i numeri di particelle di diverse sostanze. Queste grandezze possono figurare in μ_i solo in forma di rapporti, e poiché Φ è una funzione omogenea del primo ordine di N_i i potenziali chimici devono essere funzioni omogenee d'ordine zero rispetto a queste variabili.

Dal fatto che Φ è una funzione omogenea del primo ordine in N_i segue che, secondo il teorema di Eulero,

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i, \tag{85,2}$$

il che è una generalizzazione della formula $\Phi = N\mu$.

Il potenziale Ω sarà allora

$$\Omega = F - \sum \mu_i N_i$$

e di qui ritroviamo la formula $\Omega = -PV$. Questa ultima non è applicabile solo ai corpi che si trovano in un campo esterno e che hanno una diversa pressione nelle loro diverse parti.

Si generalizzano immediatamente anche i risultati del § 25: le condizioni di equilibrio del sistema in un campo esterno richiedono che, accanto alla temperatura, siano costanti lungo il sistema anche i potenziali chimici di ciascuna componente:

$$\mu_i = \text{costante}. \tag{85,3}$$

Infine, la distribuzione di Gibbs per sistemi composti di particelle diverse assume la forma

$$w_{nN_1N_2\ldots} = \exp\left\{\frac{\Omega + \sum \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\ldots}}{T}\right\}, \tag{85,4}$$

il che è una generalizzazione naturale della formula (35,2).

§ 86. *Regola delle fasi*

Consideriamo ora un sistema composto di piú sostanze diverse e che rappresenta un insieme di piú (r) fasi a contatto reciproco (ciascuna fase contiene, in generale, tutte le sostanze).

Sia n il numero di componenti indipendenti del sistema. Allora ciascuna fase è caratterizzata dalla pressione, dalla temperatura e da n potenziali chimici. Sappiamo già, dal § 81, che la condizione di equilibrio delle fasi composte di particelle identiche è che siano uguali le temperature, le pressioni e i potenziali chimici. È evidente

che nel caso generale di piú componenti la condizione di equilibrio delle fasi sarà l'uguaglianza delle loro temperature, pressioni e di ciascuno dei potenziali chimici. Siano P e T la pressione e la temperatura in tutte le fasi; per poter distinguere i potenziali chimici che si riferiscono alle diverse fasi e componenti, scriveremo in essi due indici di cui il superiore (in cifre romane) indicherà la fase e l'inferiore (in cifre arabe) la componente. Allora la condizione di equilibrio delle fasi si può scrivere come segue:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\mathrm{I}} &= \mu_1^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_1^{r}, \\ \mu_2^{\mathrm{I}} &= \mu_2^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_2^{r}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_n^{\mathrm{I}} &= \mu_n^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_n^{r}. \end{aligned} \tag{86,1}$$

Ciascuno di questi potenziali è una funzione di $n + 1$ variabili indipendenti: di P, T e di $n - 1$ concentrazioni di diverse componenti in una data fase (in ogni fase vi sono n numeri indipendenti di particelle di vario genere tra cui possono essere $n - 1$ relazioni indipendenti).

Le condizioni (86,1) rappresentano un sistema di $n(r - 1)$ equazioni. Il numero di incognite in queste equazioni è pari a $2 + r(n - 1)$. Perché queste equazioni abbiano soluzioni, è necessario che il loro numero sia in ogni caso non maggiore del numero di incognite, cioè $n(r - 1) \leqslant 2 + r(n - 1)$, da cui

$$r \leqslant n + 2. \tag{86,2}$$

In altre parole, in un sistema costituito di n componenti indipendenti possono trovarsi contemporaneamente in equilibrio non piú di $n + 2$ fasi. Questa è la cosiddetta *regola delle fasi di Gibbs*. Un caso particolare di questa regola l'abbiamo trovato al § 81: nel caso di una componente il numero di fasi che possono esistere contemporaneamente in contatto reciproco non può essere piú di tre.

Se il numero r di fasi coesistenti è minore di $n + 2$, nelle equazioni (86,1) le $n + 2 - r$ variabili possono evidentemente assumere dei valori arbitrari. In altre parole, si possono variare arbitrariamente $n + 2 - r$ variabili qualsiasi senza rompere l'equilibrio; è ovvio che in questo caso le altre variabili variano in un modo del tutto determinato. Il numero di variabili che possono essere arbitrariamente variate senza rompere l'equilibrio si chiama numero di *gradi di libertà termodinamici* del sistema. Indicandolo con f, si può scrivere la regola delle fasi nella forma

$$f = n + 2 - r, \tag{86,3}$$

dove f non può, ovviamente, essere minore di zero. Se il numero di fasi è pari al suo massimo possibile $n + 2$, allora $f = 0$, cioè nelle

equazioni (86,1) tutte le variabili sono determinate e nessuna di esse può essere variata senza rompere l'equilibrio e senza far scomparire una delle fasi.

§ 87. *Soluzioni deboli*

Passiamo ora (§§ 87-91) allo studio delle proprietà termodinamiche delle soluzioni deboli, cioè soluzioni in cui il numero di molecole dei soluti è notevolmente inferiore al numero di molecole del solvente. Consideriamo prima il caso di una soluzione contenente un soluto; si potrà in seguito generalizzare immediatamente a una soluzione di piú sostanze.

Sia N il numero di molecole del solvente nella soluzione, e sia n il numero di molecole della sostanza da dissolvere. Chiameremo concentrazione della soluzione il rapporto $n/N = c$; per ipotesi, $c \ll 1$.

Cercheremo ora l'espressione del potenziale termodinamico della soluzione. Sia $\Phi_0(T, P, N)$ il potenziale termodinamico del solvente puro (in cui niente è dissolto). Secondo la formula $\Phi = N\mu$ (valida per le sostanze pure), si può scrivere questo potenziale nella forma $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$, dove $\mu_0(P, T)$ è il potenziale chimico del solvente puro. Indichiamo con $\alpha = \alpha(P, T, N)$ la piccola variazione del potenziale termodinamico che si verificherebbe se avessimo introdotto nel solvente una molecola del soluto. Poiché la soluzione è supposta debole, le molecole delle sostanze dissolte si trovano a distanza relativamente grande l'una dall'altra e, di conseguenza, l'interazione tra di esse è debole. Trascurando questa interazione, si può affermare che la variazione del potenziale termodinamico causata dall'introduzione nel solvente di n molecole del soluto è pari a $n\alpha$. Tuttavia nell'espressione $\Phi_0 + n\alpha$ cosí ottenuta non si è ancora tenuto conto dell'identità di tutte le molecole del soluto. Questa è l'espressione che si sarebbe ottenuta secondo la formula (31,5) se nel calcolo dell'integrale statistico tutte le particelle del soluto fossero state considerate distinte. Come è noto (cfr. la (31,7)), l'integrale statistico cosí ottenuto si deve in realtà dividere ancora per $n!$[1]).

Questo conduce alla comparsa nell'energia libera e, quindi, nel potenziale Φ del termine supplementare $T \ln n!$ Quindi,

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + T \ln n!.$$

Inoltre, poiché n è di per sé un numero molto grande, anche se piccolo rispetto a N, si può sostituire nell'ultimo termine $\ln n! = n \ln (n/e)$. Allora

$$\Phi = N\mu_0 + n\left(\alpha + T \ln \frac{n}{e}\right) = N\mu_0 + nT \ln\left(\frac{n}{e} e^{\alpha/T}\right).$$

[1]) Trascuriamo qui gli effetti quantistici, il che è sempre legittimo per una soluzione debole e anche per un gas sufficientemente rarefatto.

Teniamo ora presente che Φ deve essere una funzione omogenea del primo ordine rispetto a n e N. È evidente che a tale scopo la funzione $\exp(\alpha/T)$ che figura nel logaritmo deve avere la forma $f(P, T)/N$. Quindi,

$$\Phi = N\mu_0 + nT \ln\left[\frac{n}{eN} f(P, T)\right].$$

Introducendo la nuova funzione di P e T, $\psi(P, T) = T \ln f(P, T)$, troviamo finalmente il potenziale termodinamico della soluzione

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln\frac{n}{eN} + n\psi(P, T). \qquad (87,1)$$

L'ipotesi fatta all'inizio del presente paragrafo sull'aggiunta di un termine della forma $n\alpha$ al potenziale del solvente puro non è infatti altro che lo sviluppo in serie di potenze di n conservando solo i primi termini. Il termine d'ordine successivo in n è proporzionale a n^2 e, tenendo conto dell'omogeneità rispetto alle variabili n ed N, deve avere la forma $n^2\beta(P, T)/2N$, dove β è una funzione solo di P e T. Quindi, il potenziale termodinamico di una soluzione debole ha la forma, a meno dei termini del secondo ordine,

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln\frac{n}{eN} + n\psi(P, T) + \frac{n^2}{2N}\beta(P, T). \qquad (87,2)$$

La generalizzazione di questa espressione al caso di una soluzione di piú sostanze è evidente

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \ln\frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i\psi_i + \sum_{i,k} \frac{n_i n_k}{2N}\beta_{ik}, \qquad (87,3)$$

dove n_i sono i numeri di molecole dei diversi soluti.

Dalla (87,1) si possono facilmente ricavare i potenziali chimici del solvente (μ) e del soluto (μ') nella soluzione

$$\mu = \frac{\partial\Phi}{\partial N} = \mu_0 - T\frac{n}{N} = \mu_0 - Tc, \qquad (87,4)$$

$$\mu' = \frac{\partial\Phi}{\partial n} = T \ln\frac{n}{N} + \psi = T \ln c + \psi. \qquad (87,5)$$

§ 88. *Pressione osmotica*

In questo e nei paragrafi seguenti studieremo alcune proprietà delle soluzioni, assumendo, come prima, debole la soluzione, e pertanto utilizzeremo le formule del paragrafo precedente.

Supponiamo che due soluzioni di una stessa sostanza in uno stesso solvente, ma aventi delle concentrazioni diverse c_1 e c_2, siano separate da una parete attraverso la quale possono penetrare le molecole del solvente ma non del soluto (parete semipermeabile). In questo

caso, la pressione dalle due parti della parete non sarà la stessa (le considerazioni fatte al § 12 sull'uguaglianza delle pressioni sono qui inapplicabili grazie alla presenza della parete semipermeabile). La differenza tra queste pressioni si chiama *pressione osmotica*.

La condizione di equilibrio tra le due soluzioni (non considerando l'uguaglianza delle loro temperature) sarà l'uguaglianza dei potenziali chimici del solvente. I potenziali chimici del soluto non devono in questo caso essere gli stessi, poiché, data la parete semipermeabile, si ha un equilibrio solo nei confronti del solvente.

Indicando con P_1 e P_2 le pressioni nelle due soluzioni ed utilizzando l'espressione (87,4), otteniamo la condizione di equilibrio nella forma

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 T = \mu_0(P_2, T) - c_2 T. \qquad (88,1)$$

La differenza tra le pressioni, $P_2 - P_1 = \Delta P$ (cioè la pressione osmotica), è relativamente piccola per le soluzioni deboli. Pertanto si può sviluppare $\mu_0(P_2, T)$ in serie di potenze di ΔP e lasciarvi solo i primi due termini

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Sostituendo questa espressione nella (88,1), troviamo

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1) T.$$

Ma la derivata $\partial \mu_0 / \partial P$ è il volume molecolare v del solvente puro. Quindi,

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{T}{v}. \qquad (88,2)$$

In particolare, se da una parte della parete si trova il solvente puro ($c_1 = 0$, $c_2 = c$), la pressione osmotica è

$$\Delta P = \frac{cT}{v} = \frac{nT}{V}, \qquad (88,3)$$

dove n è il numero di molecole del soluto nel volume V del solvente (essendo debole la soluzione, V è pari, con buona approssimazione al volume totale del solvente). La formula (88,3) si chiama *formula di Van't Hoff*. È da sottolineare che essa è applicabile alle soluzioni deboli a prescindere del tipo di sostanza (sia del solvente che del soluto) e che assomiglia all'equazione di stato di un gas perfetto. Al posto della pressione del gas, qui figura la pressione osmotica; al posto del volume del gas, il volume del solvente, e al posto della quantità di particelle nel gas, la quantità di molecole del soluto.

§ 89. *Contatto tra le fasi del solvente*

Consideriamo l'equilibrio di due fasi del solvente a contatto, in ciascuna delle fasi è diluita una certa quantità di una stessa sostanza. Le condizioni di equilibrio (oltre all'uguaglianza delle pressioni e delle temperature) sono le uguaglianze dei potenziali chimici del solvente e del soluto nelle due fasi. Utilizziamo qui la prima di queste condizioni e scriviamola nella forma

$$\mu_0^{\mathrm{I}}(P,\ T) - c_{\mathrm{I}}T = \mu_0^{\mathrm{II}}(P,\ T) - c_{\mathrm{II}}T, \tag{89,1}$$

dove c_{I} e c_{II} sono le concentrazioni, e μ_0^{I} e μ_0^{II} i potenziali chimici delle due fasi del solvente puro.

Occorre notare che il sistema che ora stiamo considerando è costituito da due componenti, ha due fasi e due gradi di libertà termodinamici. Pertanto tra le quattro grandezze P, T, c_{I}, c_{II} se ne possono scegliere arbitrariamente solo due; se scegliamo, per esempio, P o T e una delle concentrazioni, l'altra concentrazione sarà allora determinata.

Se le due fasi del solvente non contenessero il soluto, la condizione di equilibrio sarebbe

$$\mu_0^{\mathrm{I}}(P_0,\ T_0) = \mu_0^{\mathrm{II}}(P_0,\ T_0) \tag{89,2}$$

(la temperatura e la pressione delle due fasi sono indicate in questo caso con T_0 e P_0).

Quindi, mentre in presenza dell'equilibrio delle fasi del solvente puro la dipendenza tra la pressione e la temperatura è data dall'equazione (89,2), dopo aver diluito in queste fasi una certa sostanza, la stessa dipendenza sarà determinata dall'equazione (89,1). Per le soluzioni deboli queste due curve sono vicine l'una all'altra.

Sviluppiamo ora nell'uguaglianza (89,1) $\mu_0^{\mathrm{I}}(P,\ T)$ e $\mu_0^{\mathrm{II}}(P,\ T)$ in serie di potenze di $P - P_0 = \Delta P$ e di $T - T_0 = \Delta T$, dove P_0 e T_0 sono la pressione e la temperatura in un certo punto sulla curva di equilibrio delle fasi del solvente puro vicino al punto dato P, T sulla curva di equilibrio delle fasi della soluzione. Lasciando nello sviluppo soltanto i termini del primo ordine in ΔP e ΔT e tenendo conto della (89,2), ricaviamo dalla (89,1)

$$\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial P}\Delta P - c_{\mathrm{I}}T = \frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial P}\Delta P - c_{\mathrm{II}}T.$$

Ma $-\partial\mu_0/\partial T$ e $\partial\mu_0/\partial P$ non sono altro che l'entropia s e il volume v del solvente puro (riferiti a una molecola). Attribuendo loro anche un indice corrispondentemente alla fase, troviamo

$$-(s_{\mathrm{I}} - s_{\mathrm{II}})\,\Delta T + (v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}})\,\Delta P = (c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}})\,T. \tag{89,3}$$

In accordo con la formula (81,5) abbiamo $(s_{II} - s_I)\, T = q$, dove q è il calore di transizione del solvente dalla prima fase nella seconda. Pertanto la (89,3) si può riscrivere anche nella forma

$$\frac{q}{T}\Delta T + (v_I - v_{II})\,\Delta P = (c_I - c_{II})\,T. \qquad (89,4)$$

Studiamo due casi particolari di questa formula. Prendiamo prima il punto P_0, T_0 in modo tale che sia $P_0 = P$. Allora ΔT sarà la distanza sull'asse delle ascisse tra le due curve aventi la stessa ordinata. In altre parole, ΔT rappresenterà la variazione della temperatura di transizione tra le due fasi durante il dissolvimento, cioè la differenza tra la temperatura T di questa transizione (a pressione P), quando le due fasi sono i solventi, e la temperatura T_0 di transizione (essendo uguale la pressione) per il solvente puro. Poiché si ha allora $\Delta P = 0$, dalla (89,4) ricaviamo

$$\Delta T = \frac{T^2 (c_I - c_{II})}{q}. \qquad (89,5)$$

Se una delle fasi, per esempio la prima, è un solvente puro ($c_{II} = 0$, $c_I = c$), allora si ha

$$\Delta T = \frac{T^2 c}{q}. \qquad (89,6)$$

Questa formula determina, in particolare, la variazione della temperatura di congelamento durante il dissolvimento se il soluto è insolubile nella fase solida; in questo caso le due fasi sono la soluzione liquida e il solvente solido, e ΔT è la differenza tra la temperatura di sublimazione del solvente e la temperatura di congelamento del solvente puro. Durante il congelamento si ha un'emanazione di calore, cioè q è negativo. Quindi anche $\Delta T < 0$, cioè se il solvente puro è sublimato il dissolvimento abbassa la temperatura di congelamento.

La relazione (89,6) determina anche la variazione della temperatura di ebollizione in caso di dissolvimento se il soluto non è volatile: in questo caso le due fasi sono la soluzione liquida e il vapore del solvente. ΔT è ora la differenza tra la temperatura di ebollizione totale del solvente e la temperatura di ebollizione del solvente puro. Poiché nell'ebollizione il calore è assorbito, si ha $q > 0$ e, di conseguenza, anche $\Delta T > 0$, cioè la temperatura di ebollizione aumenta se si ha dissolvimento.

Tutte queste conseguenze della formula (89,6) sono in pieno accordo con il principio di Le Chatelier. Supponiamo ad esempio che una soluzione liquida sia in equilibrio con un solvente solido. Se si aumenta la concentrazione della soluzione, allora, in accordo con il principio di Le Chatelier, deve diminuire la temperatura di congelamento in misura tale che parte del solvente solido passi alla solu-

zione e la concentrazione diminuisca. Il sistema sembra opporsi alla rottura dell'equilibrio. Analogamente, se si aumenta la concentrazione della soluzione liquida che si trova in equilibrio con il vapore del solvente, la temperatura di ebollizione deve crescere in misura tale che parte del vapore si condensi nella soluzione e che la concentrazione diminuisca.

Consideriamo ora un altro caso particolare della formula (89,4) scegliendo il punto P_0, T_0 in modo tale che sia $T = T_0$. Allora ΔP sarà la distanza tra le due curve aventi la stessa ascissa, cioè la differenza tra la pressione all'equilibrio tra due fasi delle soluzioni e due fasi del solvente puro (a una stessa temperatura). Si ha ora $\Delta T = 0$, e dalla (89,4) si ottiene

$$\Delta P = \frac{T(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}})}{v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}}}. \tag{89,7}$$

Applichiamo questa formula all'equilibrio tra le fasi liquida e gassosa. In questo caso si può trascurare il volume di una fase (liquida) rispetto al volume dell'altra, e la (89,7) diventa

$$\Delta P = \frac{T(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}})}{v}, \tag{89,8}$$

dove v è il volume molecolare della (prima) fase gassosa. Osservando che $Pv = T$ e sostituendo con la stessa approssimazione $P \approx P_0$ (P_0 è la pressione del vapore saturo posto sopra il solvente puro), possiamo scrivere questa formula come segue:

$$\Delta P = P_0 (c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}}). \tag{89,9}$$

Se la fase gassosa è un vapore del solvente puro ($c_{\mathrm{I}} = 0$, $c_{\mathrm{II}} = c$), la (89,9) diventa

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -c, \tag{89,10}$$

dove c è la concentrazione della soluzione. Questa formula determina la differenza tra la pressione del vapore saturo del solvente sopra la soluzione (P) e sopra il solvente puro (P_0). L'abbassamento relativo della pressione del vapore saturo durante il dissolvimento è pari alla concentrazione della soluzione (*legge di Raoult*)[1]).

§ 90. *Equilibrio rispetto al soluto*

Consideriamo ora un sistema composto di due soluzioni di una stessa sostanza a contatto in solventi diversi (per esempio, in due liquidi immischiabili). Indichiamo con c_1 e c_2 le loro concentrazioni.

---

[1]) Ricordiamo che con c intendiamo la concentrazione molecolare (il rapporto tra i numeri di molecole n/N).

La condizione di equilibrio di questo sistema è l'uguaglianza dei potenziali chimici del soluto nelle due soluzioni. Applicando la (87,5), si può scrivere questa condizione nella forma

$$T \ln c_1 + \psi_1 (p, T) = T \ln c_2 + \psi_2 (p, T).$$

È ovvio che le funzioni ψ_1 e ψ_2 per i diversi solventi sono diverse. Di qui troviamo

$$\frac{c_1}{c_2} = \exp\left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{T}\right). \tag{90,1}$$

Il secondo membro di questa uguaglianza è una funzione solo di P e T. Quindi, il soluto è distribuito tra i due solventi in misura tale che il rapporto tra le concentrazioni sia sempre lo stesso (a pressione e temperatura date), indipendentemente dalla quantità di soluto e di solventi (*legge della distribuzione*). La stessa legge si riferisce, evidentemente, anche al dissolvimento di una sostanza in due fasi a contatto di uno stesso solvente.

Inoltre, consideriamo l'equilibrio tra il gas (che supporremo perfetto) e la sua soluzione in un certo solvente condensato. La condizione di equilibrio, cioè l'uguaglianza dei potenziali chimici del gas puro e diluito, si scrive (con l'ausilio delle (42,6) e (87,5)) nella forma

$$T \ln c + \psi (P, T) = T \ln P + \chi (T),$$

da cui

$$c = P \exp\left(\frac{\chi - \psi}{T}\right). \tag{90,2}$$

La funzione $\psi (P, T)$ caratterizza le proprietà della soluzione liquida (o solida); tuttavia a pressioni non grandi le proprietà del liquido dipendono molto poco dalla pressione. Pertanto neanche la funzione $\psi (P, T)$ della pressione ha importanza, e si può ritenere che il coefficiente di P nella (90,2) sia una costante indipendente dalla pressione

$$c = P \cdot \text{costante}. \tag{90,3}$$

Quindi, nel dissolvimento del gas, la concentrazione della soluzione (debole) è proporzionale alla pressione del gas (*legge di Henry*)[1]).

PROBLEMI

1. Determinare la variazione della concentrazione in funzione dell'altezza per una soluzione che si trova nel campo di gravità.

Soluzione. Applichiamo la condizione di equilibrio (85,3) in un campo esterno; scriviamola per il soluto: $T \ln c + \psi (P, T) + mgz =$ costante, visto che

[1]) Si suppone che le molecole del gas passino nella soluzione senza cambiare di forma. Se durante il dissolvimento le molecole si disintegrano (come accade, per esempio, nel dissolvimento dell'idrogeno H_2 in alcuni metalli), si ottiene un'altra dipendenza della concentrazione dalla pressione (vedi il problema 3 del § 102).

l'energia potenziale della molecola del soluto nel campo di gravità è mgz (z è l'altezza, m la massa della molecola). Deriviamo questa uguaglianza rispetto all'altezza, ricordando che la temperatura è costante (è una delle condizioni di equilibrio)

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz}+mg\frac{\partial\psi}{\partial P}\frac{dP}{dz}=0.$$

Poiché il volume della soluzione è $\frac{\partial\Phi}{\partial P}=N\frac{\partial\mu_0}{\partial P}+n\frac{\partial\psi}{\partial P}$ (sostituiamo per Φ l'espressione (87,1)), si può chiamare la quantità $\partial\psi/\partial P$ volume v' corrispondente a una molecola del soluto. Pertanto

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz}+mg+v'\frac{dP}{dz}=0.$$

Per determinare la dipendenza di P da z, utilizziamo la condizione di equilibrio per il solvente [1])

$$v\frac{dP}{dz}+Mg=0,$$

dove $v=\partial\mu_0/\partial P$ è il volume molecolare, e M la massa della molecola del solvente. Sostituendo dP/dz nella condizione precedente, troviamo

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz}+mg-Mg\frac{v'}{v}=0.$$

Se si può considerare incompressibile la soluzione, cioè se v e v' sono costanti, di qui ricaviamo la formula $c=c_0\exp\left\{-\frac{gz}{T}\left(m-\frac{v'}{v_d}M\right)\right\}$ (c_0 è la concentrazione della soluzione per $z=0$), cioè la formula barometrica ordinaria corretta in accordo con la legge di Archimede.

2. Trovare la relazione tra le variazioni di solubilità di due sostanze che sono diluite contemporaneamente in uno stesso solvente [2]).

Soluzione. L'interazione tra due soluti è caratterizzata da un termine quadratico (proporzionale a n_1n_2) nel potenziale termodinamico (87,3). I potenziali chimici dei soluti sono

$$\mu_1'=\frac{\partial\Phi}{\partial n_1}=T\ln c_1+\psi_1+c_1\beta_{11}+c_2\beta_{12}$$

e analogamente per μ_2' (le concentrazioni sono $c_1=n_1/N$, $c_2=n_2/N$). Le solubilità c_{01} e c_{02} di ciascuna sostanza in assenza dell'altra sono determinate dalle condizioni di equilibrio

$$\begin{aligned}\mu_{01}'&=T\ln c_{01}+\psi_1+c_{01}\beta_{11},\\ \mu_{02}'&=T\ln c_{02}+\psi_2+c_{02}\beta_{22},\end{aligned}\qquad(1)$$

---

[1]) Il termine di concentrazione ($-Tdc/dz$) in queste condizioni è piccolo e può essere omesso (nella condizione per il soluto esso conteneva c a denominatore e quindi non era piccolo).

[2]) La solubilità è la concentrazione della soluzione satura. Si suppone che questa concentrazione sia ancora cosí piccola da porer applicare le formula delle soluzioni deboli.

dove μ'_{01}, μ'_{02} sono i potenziali chimici dei soluti puri. Le solubilità comuni c'_{01} e c'_{02} sono date dalle condizioni

$$\begin{aligned} \mu'_{01} &= T \ln c'_{01} + \psi_1 + c'_{01}\beta_{11} + c'_{02}\beta_{12}, \\ \mu'_{02} &= T \ln c'_{02} + \psi_2 + c'_{02}\beta_{22} + c'_{01}\beta_{12}. \end{aligned} \tag{2}$$

Sottraendo le (1) membro a membro dalle (2) e tenendo presente che la variazione delle solubilità è relativamente piccola ($\delta c_{01} = c'_{01} - c_{01} \ll c_{01}$, $\delta c_{02} \ll c_{02}$), troviamo

$$T\frac{\delta c_{01}}{c_{01}} = -c_{02}\beta_{12}, \quad T\frac{\delta c_{02}}{c_{02}} = -c_{01}\beta_{12}.$$

Da cui

$$\delta c_{01} = \delta c_{02},$$

cioè le variazioni delle solubilità delle due sostanze sono uguali.

3. Trovare la relazione tra le variazioni della pressione dei vapori saturi di due soluti in presenza l'uno dell'altro.

Soluzione. Le pressioni di ciascuna delle sostanze sature di vapore poste sopra le soluzioni sono determinate dalle condizioni di equilibrio

$$\begin{aligned} T \ln P_1 + \chi_1(T) &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1\beta_{11}, \\ T \ln P_2 + \chi_2(T) &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2\beta_{22} \end{aligned}$$

(le espressioni a primo membro sono i potenziali chimici delle due sostanze nel vapore). Le pressioni P'_1 e P'_2 sopra la soluzione comune sono date dalle condizioni

$$\begin{aligned} T \ln P'_1 + \chi_1 &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1\beta_{11} + c_2\beta_{12}, \\ T \ln P'_2 + \chi_2 &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2\beta_{22} + c_1\beta_{12}. \end{aligned}$$

Di qui per piccole variazioni $\delta P_1 = P'_1 - P_1$, δP_2 troviamo

$$T\frac{\delta P_1}{P_1} = c_2\beta_{12}, \quad T\frac{\delta P_2}{P_2} = c_1\beta_{12},$$

e poi la relazione richiesta

$$\frac{\delta P_1}{P_1} : \frac{\delta P_2}{P_2} = \frac{c_2}{c_1}.$$

§ 91. *Emanazione di calore e variazione del volume nel dissolvimento*

Il processo di dissolvimento è accompagnato da emanazione o assorbimento di calore; occupiamoci ora del calcolo di questo effetto termico. Determiniamo preventivamente il lavoro massimo che può essere compiuto dal processo di dissolvimento.

Supponiamo che il processo di dissolvimento avvenga a pressione e temperatura costanti. In questo caso il lavoro massimo è determinato dalla variazione del potenziale termodinamico. Calcoliamolo per un processo in cui in una soluzione di concentrazione c si scioglie ancora un numero, δn, non molto grande di molecole del soluto. La variazione del potenziale termodinamico totale di tutto

il sistema $\delta\Phi$ è pari alla somma delle variazioni del potenziale della soluzione e della sostanza pura da dissolvere. Poiché alla soluzione si aggiungono δn molecole del soluto, la variazione del suo potenziale termodinamico è

$$\delta\Phi_{sol} = \frac{\partial\Phi_{sol}}{\partial n}\,\delta n = \mu'\delta n,$$

dove μ' è il potenziale chimico del soluto. La variazione del potenziale Φ_0' della sostanza pura da dissolvere è

$$\delta\Phi_0' = -\frac{\partial\Phi_0'}{\partial n}\,\delta n = -\mu_0'\delta n,$$

poiché il numero di molecole diminuisce di δn (μ_0' è il potenziale chimico della sostanza pura da dissolvere). Quindi, la variazione totale del potenziale termodinamico nel processo in esame è

$$\delta\Phi = \delta n\,(\mu' - \mu_0'). \tag{91,1}$$

Sostituendovi μ' dalla (87,5), otteniamo

$$\delta\Phi = -T\delta n \ln \frac{c_0(P, T)}{c}, \tag{91,2}$$

dove la quantità

$$c_0(P, T) = e^{\frac{\mu_0' - \psi}{T}} \tag{91,3}$$

è la solubilità, cioè la concentrazione della soluzione satura (soluzione che si trova in equilibrio con la sostanza pura da dissolvere). Questo dipende dal fatto che in equilibrio Φ deve avere un minimo, cioè deve essere $\delta\Phi = 0$. La formula (91,3) può essere ricavata immediatamente dalla condizione di equilibrio della soluzione con la sostanza pura da dissolvere, cioè dall'uguaglianza del potenziale chimico della sostanza pura da dissolvere con quello del soluto in soluzione (è da notare però che c_0 può essere identificata con la concentrazione della soluzione satura solo nel caso in cui c_0 sia piccola, poiché tutte le formule degli ultimi paragrafi sono applicabili solo a concentrazioni deboli).

L'espressione ottenuta determina il lavoro cercato: la grandezza $|\,\delta\Phi\,|$ è il lavoro massimo che può essere compiuto durante il dissolvimento di δn molecole; la stessa grandezza è il lavoro minimo che deve essere compiuto per separare nella soluzione di concentrazione c δn molecole del soluto.

Ora non è piú difficile calcolare il calore assorbito δQ_P durante il dissolvimento a pressione costante (se $\delta Q_P < 0$, questo significa che si ha un'emanazione di calore). La quantità di calore assorbito

durante il processo, che avviene a pressione costante, è pari alla variazione della funzione termica (§ 14). Poiché d'altra parte

$$W = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T}\right)_P,$$

si ha[1])

$$\delta Q_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta\Phi}{T}\right)_P. \tag{91,4}$$

Sostituendo in questa formula l'equazione (91,2), troviamo la quantità di calore richiesta

$$\delta Q_P = T^2 \delta n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{91,5}$$

Quindi, l'effetto termico del dissolvimento è legato alla dipendenza della solubilità dalla temperatura. Si vede che δQ_P è semplicemente proporzionale a δn; questa formula è quindi applicabile anche al dissolvimento di una quantità finita qualsiasi di materia (finché, ovviamente, la soluzione è debole). La quantità di calore assorbita nel dissolvimento di n molecole è

$$Q_P = nT^2 \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{91,6}$$

Determiniamo ancora la variazione del volume durante il dissolvimento, cioè la differenza tra il volume della soluzione e la somma dei volumi della sostanza pura da dissolvere e del solvente in cui si dissolve. Calcoliamo questa variazione δV per il dissolvimento di δn molecole. Il volume è la derivata del potenziale termodinamico rispetto alla pressione. Pertanto la variazione del volume è pari alla derivata rispetto alla pressione della variazione del potenziale termodinamico

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta\Phi. \tag{91,7}$$

Sostituendovi $\delta\Phi$ dalla (91,2), troviamo

$$\delta V = -T\delta n \frac{\partial}{\partial P} \ln c_0. \tag{91,8}$$

Osserviamo, per concludere, che la formula (91,6) è in accordo con il principio di Le Chatelier. Supponiamo, per esempio, che Q_P sia negativo, cioè che nel dissolvimento il calore sia emanato. Consi-

---

[1]) La formula analoga per la quantità di calore in un processo che avviene a volume costante è

$$\delta Q_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta F}{T}\right)_V. \tag{91,4a}$$

deriamo una soluzione satura; se la raffreddiamo, allora, secondo il principio di Le Chatelier, la solubilità deve aumentare in misura tale che il dissolvimento continui. In questo caso si ha un'emanazione di calore, cioè il sistema sembra opporsi al raffreddamento che rompe l'equilibrio. Lo stesso segue anche dalla (91,6), poiché $\partial c_0/\partial T$ è allora negativo. Ragionamenti analoghi mostrano che anche la formula (91,8) è in accordo con il principio di Le Chatelier.

PROBLEMI

1. Calcolare il lavoro massimo che può essere compiuto nella formazione di una soluzione satura.

Soluzione. Prima del dissolvimento il potenziale termodinamico del solvente puro era $N\mu_0$, e quello della sostanza pura da dissolvere era $n\mu_0'$. Il potenziale di tutto il sistema era $\Phi_1 = N\mu_0 + n\mu_0'$. Dopo il dissolvimento il potenziale termodinamico è $\Phi_2 = N\mu_0 + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi$. Il lavoro massimo è

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nT \ln \frac{n}{eN} + n(\mu_0' - \psi) = nT \ln \frac{ec_0}{c}$$

(questa grandezza si può ottenere anche integrando l'espressione (91,2)). Se si forma una soluzione satura, cioè se $c = c_0$ ed $n = Nc = Nc_0$, si ha

$$R_{\max} = nT = Nc_0T.$$

2. Calcolare il lavoro minimo che si deve compiere perché in una soluzione di concentrazione c_1 si riesca ad isolare una parte del solvente e la concentrazione si porti quindi al valore c_2.

Soluzione. Prima che fosse isolata parte del solvente il potenziale termodinamico della soluzione era

$$\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1T \ln \frac{c_1}{e} + Nc_1\psi$$

(il numero di molecole del soluto era Nc_1; N è il numero originario di molecole del solvente). Affinché la concentrazione della soluzione sia portata a c_2, occorre isolarvi $N(1 - c_1/c_2)$ molecole del solvente. La somma dei potenziali termodinamici della soluzione restante e del solvente isolato dà

$$\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1T \ln \frac{c_2}{e} + Nc_1\psi.$$

Il lavoro minimo è

$$R_{\min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1T \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

§ 92. *Soluzioni di elettroliti forti*

Il metodo di sviluppo delle grandezze termodinamiche in serie di potenze della concentrazione, utilizzato nei paragrafi precedenti, è assolutamente inapplicabile nel caso importante delle soluzioni di *elettroliti forti*, cioè di sostanze che, durante il dissolvimento, si dissociano quasi interamente in ioni. Il lento decrescere delle forze

coulombiane di interazione tra gli ioni all'aumentare della distanza conduce alla comparsa di termini proporzionali a potenze della concentrazione inferiori alla seconda (di potenza 3/2).

È facile vedere che il problema della determinazione delle grandezze termodinamiche di una soluzione debole di un elettrolita forte si riduce al problema studiato al § 78 di un gas totalmente ionizzato (*P. Debye*, *E. Hückel*, 1923). Ci si può convincere di ciò partendo dalla formula statistica fondamentale dell'energia libera (31,5). Eseguiremo l'integrazione nell'integrale statistico in due tempi; integriamo prima sulle coordinate e sugli impulsi delle molecole del solvente. Allora l'integrale statistico assume la forma

$$\int e^{-F(p,\,q)/T}\,d\Gamma,$$

dove l'integrazione è estesa ora soltanto allo spazio delle fasi delle particelle dell'elettrolita, e $F(p, q)$ è l'energia libera del solvente con degli ioni «incorporati» le cui coordinate e impulsi fungono da parametri. Come è noto dall'elettrodinamica, l'energia libera di un sistema di cariche in un mezzo (il cui volume e temperatura siano dati) si ottiene dall'energia delle cariche nel vuoto dividendo i prodotti di ogni coppia di cariche per la costante dielettrica ε del mezzo [1]). Pertanto il secondo passo nel calcolo dell'energia libera della soluzione coincide con i calcoli eseguiti al § 78.

Quindi, il contributo richiesto dell'elettrolita forte all'energia libera della soluzione è dato, in accordo con la (78,12), dall'espressione

$$-\frac{2e^3}{3\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{TV}\right)^{1/2}\left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2},$$

dove la sommatoria è estesa a tutti i tipi di ioni nella soluzione; in accordo con le notazioni usate in questo capitolo, si indica con n_a il numero totale di ioni del tipo a (in tutto il volume della soluzione). La stessa espressione determina il contributo al potenziale termodinamico considerato a temperatura e pressione costanti. Introducendo il volume molecolare del solvente $v(P, T)$ mediante $V \approx Nv$, scriviamo il potenziale termodinamico della soluzione nella forma

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_a \left(n_a T \ln \frac{n_a}{eN} + n_a \psi_a\right) - \\ -\frac{2e^3}{3\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/2} N \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2}. \qquad (92,1)$$

[1]) Questa affermazione presuppone che le distanze tra gli ioni siano grandi rispetto alle dimensioni molecolari. Ma dal § 78 sappiamo che, nell'approssimazione considerata, il contributo essenziale alle grandezze termodinamiche proviene esattamente da queste distanze.

Di qui si possono ricavare, con le regole usuali, tutte le proprietà termodinamiche della soluzione dell'elettrolita.

Cosí, per calcolare la pressione osmotica, scriviamo il potenziale chimico del solvente

$$\mu = \mu_0 - \frac{T}{N} \sum_a n_a + \frac{e^3}{3\varepsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/2} \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2}. \qquad (92.2)$$

Cosí come al § 88, di qui troviamo la pressione osmotica (considerando il caso limite di solvente puro)

$$\Delta P = \frac{T}{V} \sum_a n_a - \frac{e^3}{3\varepsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{T}\right)^{1/2} \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{V}\right)^{3/2}. \qquad (92,3)$$

La funzione termica della soluzione è

$$W = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T}\right)_P = N w_0 - T^2 \sum_a n_a \frac{\partial}{\partial T} \frac{\psi_a}{T} +$$
$$+ \frac{2e^3}{3} \left(\frac{\pi}{N}\right)^{1/2} \left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\varepsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}}\right). \qquad (92,4)$$

Di qui si può trovare il *calore di dissolvimento* Q emanato se la soluzione (con P e T costanti) è diluita in una quantità molto grande di solvente (cosicché la concentrazione tende a zero). Questa quantità di calore è data dalla variazione della funzione termica durante il processo. I termini lineari rispetto al numero di particelle scompaiono, evidentemente, dalla differenza corrispondente, e dalla (92,4) otteniamo

$$Q = \frac{2e^3 \pi^{1/2}}{3} N \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\varepsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}}\right). \qquad (92,5)$$

L'unica condizione di applicabilità delle formule ottenute è che la concentrazione sia sufficientemente piccola. Effettivamente, il fatto che l'elettrolita sia forte significa che l'energia di attrazione tra gli ioni di vari tipi è sempre minore di T. Ne segue che l'energia di interazione sarà in ogni caso piccola rispetto a T per distanze grandi rispetto a quelle molecolari. Ma la condizione per cui la soluzione deve essere debole ($n \ll N$) significa proprio che la distanza media tra gli ioni è grande rispetto alle dimensioni molecolari. Quindi da questa condizione segue automaticamente che deve essere soddisfatta la condizione di debolezza dell'interazione espressa dalla di-

suguaglianza

$$\frac{n}{V} \ll \left(\frac{\varepsilon T}{z^2 e^2}\right)^3$$

(cfr. la (78,2)); su questa condizione sono basate le approssimazioni fatte al § 78.

PROBLEMA

Determinare la variazione della solubilità di un elettrolita forte (che si suppone piccola) quando alla soluzione viene somministrata una certa quantità di un altro elettrolita (tutti gli ioni di quest'ultimo sono distinti da quelli dell'elettrolita originario).

Soluzione. La solubilità (cioè la concentrazione della soluzione satura) di un elettrolita forte è data dall'equazione

$$\mu_{\text{sol}}(P, T) = \sum_a \nu_a \mu_a =$$

$$= T \sum_a \nu_a \ln \frac{n_a}{N} + \sum_a \nu_a \psi_a - \frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{NvT}\right)^{1/2} \left(\sum_a \nu_a z_a^2\right) \left(\sum_b n_b z_b^2\right)^{1/2}. \tag{1}$$

Qui μ_{sol} è il potenziale chimico dell'elettrolita puro solido, e ν_a il numero di ioni del tipo a in una molecola dell'elettrolita. Aggiungendo alla soluzione degli ioni estranei, i potenziali chimici degli ioni propri variano in seguito alla variazione della somma $\sum n_b z_b^2$ nella quale si devono includere tutti gli ioni presenti nella soluzione. Determinando la solubilità c_0 mediante $n_a/N = \nu_a c_0$, troviamo la sua variazione facendo variare l'espressione (1) per P e T date

$$\delta c_0 = \frac{\pi^{1/2} e^3 \left(\sum n_b z_b^2\right)^{1/2}}{2\varepsilon^{3/2} v^{1/2} T^{3/2} N^{3/2} \sum \nu_a} \delta \left(\sum n_b z_b^2\right).$$

La somma sotto il segno di variazione include solo gli ioni dei tipi aggiunti. Osserviamo che nelle condizioni in esame la solubilità aumenta.

§ 93. *Miscela di gas perfetti*

L'additività delle grandezze termodinamiche (quali l'energia, l'entropia, ecc.) sussiste solo in quanto si può trascurare l'interazione tra le singole parti del corpo. Pertanto per una miscela di piú sostanze (per esempio, per una miscela di piú liquidi) le grandezze termodinamiche non saranno uguali alle somme delle grandezze termodinamiche delle diverse componenti della miscela.

Fa eccezione la miscela di gas perfetti poiché si può, per definizione, trascurare l'interazione tra le loro molecole. Per esempio, l'entropia di una tale miscela è pari alla somma delle entropie di ciascuno dei gas componenti come se gli altri gas non esistessero e come se ciascuno dei gas avesse un volume pari al volume di tutta

la miscela e, quindi, una pressione pari alla pressione parziale del gas considerato nella miscela. La pressione parziale P_i dell'i-esimo gas si esprime mediante la pressione P di tutta la miscela nel seguente modo:

$$P_i = \frac{N_i T}{V} = \frac{N_i}{N} P, \tag{93,1}$$

dove N è il numero totale di molecole nella miscela, e N_i il numero di molecole dell'i-esimo gas. Pertanto, in accordo con la (42,7), l'entropia di una miscela di due gas è pari a

$$S = N_1 \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T) \tag{93,2}$$

ossia, secondo la (42,8)

$$\begin{aligned} S &= -N_1 \ln P_1 - N_2 \ln P_2 - N_1 \chi_1'(T) - \\ &- N_2 \chi_2'(T) = -(N_1 + N_2) \ln P - N_1 \ln \frac{N_1}{N} - \\ &- N_2 \ln \frac{N_2}{N} - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T). \end{aligned} \tag{93.3}$$

L'energia libera della miscela, secondo la (42,4), è

$$F = -N_1 T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \tag{93,4}$$

Analogamente, applicando la (42,6), troviamo per il potenziale Φ

$$\begin{aligned} \Phi &= N_1 T \ln P_1 + N_2 T \ln P_2 + N_1 \chi_1(T) + \\ &+ N_2 \chi_2(T) = N_1 (T \ln P + \chi_1) + N_2 (T \ln P + \chi_2) + \\ &+ N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}. \end{aligned} \tag{93,5}$$

Da questa espressione si vede che i potenziali chimici dei due gas della miscela sono

$$\begin{aligned} \mu_1 &= T \ln P_1 + \chi_1 = T \ln P + \chi_1 + T \ln \frac{N_1}{N}, \\ \mu_2 &= T \ln P_2 + \chi_2 = T \ln P + \chi_2 + T \ln \frac{N_2}{N}, \end{aligned} \tag{93,6}$$

cioè ciascuno di essi ha la stessa forma che avrebbe il potenziale di un gas puro a pressione P_1 o P_2.

È da notare che l'energia libera della miscela di gas (93,4) ha la forma

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T),$$

ove F_1, F_2 sono le energie libere del primo e del secondo gas in funzione del numero di particelle, del volume e della temperatura;

per il potenziale termodinamico, invece, un'uguaglianza analoga non è valida: il potenziale Φ della miscela ha la forma

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}.$$

Supponiamo di avere due gas distinti con numeri di particelle N_1 e N_2 che si trovino in recipienti di volumi V_1 e V_2 alle stesse temperature e pressioni. I due recipienti si riuniscono e i gas fanno una miscela il cui volume è $V_1 + V_2$, e la pressione e la temperatura restano, evidentemente, le stesse. In questo caso l'entropia, però, cambia; infatti, prima di essere miscelati i due gas avevano l'entropia pari alla somma delle loro entropie

$$S_0 = N_1 \ln \frac{eV_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV_2}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T).$$

Dopo la formazione della miscela, secondo la (93,2), l'entropia è

$$S = N_1 \ln \frac{e}{N_1}(V_1 + V_2) + N_2 \ln \frac{e}{N_2}(V_1 + V_2) - N_1 f_1' - N_2 f_2'.$$

La variazione dell'entropia è

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

o, poiché alle stesse pressioni e temperature i volumi sono proporzionali al numero di particelle,

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \qquad (93,7)$$

Questa grandezza è positiva, cioè l'entropia nella miscela aumenta, come doveva essere in vista dell'irreversibilità evidente del processo. La grandezza ΔS si chiama *entropia di miscela.*

Se i due gas fossero identici l'entropia dopo la riunione dei recipienti sarebbe

$$S = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f',$$

e poiché $\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$ (in virtú dell'uguaglianza delle pressioni e delle temperature), la variazione dell'entropia sarebbe uguale a zero.

Quindi, la variazione dell'entropia nella miscela è dovuta proprio al fatto che le molecole dei gas da miscelare sono diverse. Questo fatto corrisponde alla necessità di compiere un certo lavoro per separare di nuovo le molecole di un gas dalle molecole dell'altro.

§ 94. *Miscela di isotopi*

Le miscele di diversi isotopi sono delle « soluzioni » particolari (in uno stato qualunque di aggregazione). Per fissare le idee e per semplicità, parleremo nel seguito della miscela di due isotopi di un determinato elemento, anche se gli stessi risultati si ottengono per la miscela di un numero di isotopi qualsiasi e per sostanze composte (combinazioni chimiche) le cui diverse molecole contengono i diversi isotopi.

In meccanica classica, la differenza tra le particelle di isotopi si riduce alla differenza tra le loro masse; ma le leggi di interazione tra gli atomi degli isotopi sono le stesse. Questo fatto consente di esprimere molto semplicemente le grandezze termodinamiche di una miscela mediante le grandezze termodinamiche degli isotopi puri. Quando si calcola l'integrale statistico di una miscela la differenza si riduce essenzialmente alla necessità di dividere l'elemento del volume delle fasi non per $N!$, come nel caso di una sostanza pura, ma per il prodotto $N_1!N_2!$ dei fattoriali dei numeri di particelle delle due componenti della miscela. Questo conduce alla comparsa nell'energia libera di termini supplementari

$$N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}$$

(dove $N = N_1 + N_2$) che corrispondono all'entropia della miscela di cui si è parlato al § 93 per una miscela di gas.

Gli stessi termini compariranno anche nel potenziale termodinamico della miscela, che si può scrivere nella forma

$$\Phi = N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N} + N_1 \mu_{01} + N_2 \mu_{02}. \qquad (94,1)$$

Qui μ_{01}, μ_{02} sono i potenziali chimici di ciascuno degli isotopi puri; essi si distinguono solo per un termine proporzionale alla temperatura

$$\mu_{01} - \mu_{02} = -\frac{3}{2} T \ln \frac{m_1}{m_2}, \qquad (94,2)$$

dove m_1, m_2 sono le masse degli atomi dei due isotopi (questa differenza compare integrando sugli impulsi degli atomi nell'integrale statistico; nel caso dei gas la (94,2) è semplicemente la differenza delle costanti chimiche moltiplicata per T).

La differenza (94,2) è la stessa per tutte le fasi della sostanza in esame. Pertanto l'equazione dell'equilibrio delle fasi (la condizione di uguaglianza dei potenziali chimici delle fasi) risulta la stessa per i diversi isotopi. In particolare, si può affermare che in approssimazione classica le pressioni dei vapori saturi dei diversi isotopi puri sono le stesse.

Le cose stanno cosí semplicemente solo finché la sostanza può essere descritta mediante la statistica classica. Nella teoria quantistica, invece, la differenza tra gli isotopi diventa molto piú profonda a causa della differenza che esiste tra i livelli oscillazionale e rotazionale delle molecole, della differenza tra gli spin nucleari, ecc.

È notevole tuttavia il fatto che, anche tenendo conto dei primi termini correttivi nelle grandezze termodinamiche (termini dell'ordine di $\hbar^2$; vedi § 33), il potenziale termodinamico della miscela può essere scritto nella forma (94,1). Infatti, questi termini hanno la forma di una somma in cui ciascun addendo contiene la massa di un solo atomo (vedi la formula (33,15) dell'energia libera). Pertanto questi addendi si possono raggruppare in modo tale da includerli nei potenziali chimici μ_{01} e μ_{02}; come risultato resta in vigore la formula (94,1) e non, ovviamente, la (94,2).

Richiamiamo l'attenzione sul fatto che il potenziale termodinamico (94,1) si scrive formalmente allo stesso modo che per una miscela di due gas qualsiasi (§ 93). Le miscele che godono di questa proprietà si chiamano *miscele perfette*. Quindi, le miscele di isotopi sono perfette con un'approssimazione sino ai termini dell'ordine di $\hbar^2$. In questo senso le miscele di isotopi sono un caso eccezionale in quanto le miscele condensate di sostanze diverse (non di isotopi) non possono essere perfette che in un'approssimazione molto grossolana.

Nei limiti di applicabilità della formula (94,1) si possono trarre determinate conclusioni circa la pressione dei vapori di isotopi sopra la loro miscela condensata. I potenziali chimici delle due componenti di questa miscela sono

$$\mu_1 = T \ln c_1 + \mu_{01}, \qquad \mu_2 = T \ln c_2 + \mu_{02}$$

(dove $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N$ sono le concentrazioni degli isotopi). Eguagliandoli ai potenziali chimici nella fase gassosa (aventi la forma $T \ln P_1 + \chi_1(T)$ e $T \ln P_2 + \chi_2(T)$), troviamo le pressioni parziali del vapore

$$P_1 = P_{01} c_1, \quad P_2 = P_{02} c_2, \tag{94,3}$$

dove P_{01} e P_{02} sono le pressioni del vapore di ciascun isotopo puro (a temperatura data). Quindi, le pressioni parziali del vapore dei due isotopi sono proporzionali alle loro concentrazioni nella miscela condensata.

Per quanto riguarda le pressioni del vapore saturo degli isotopi puri, in approssimazione classica, come è stato già detto, esse sono $P_{01} = P_{02}$. Ma se si tiene conto degli effetti quantistici, tra esse compare una differenza che non può essere calcolata in forma generale per tutte le sostanze. Un tale calcolo può essere eseguito solo per

gli elementi monoatomici (gas nobili) fino all'ordine $\hbar^2$ (*K. Herzfeld, E. Teller*, 1938).

La correzione al potenziale termodinamico della fase liquida è data dalla formula (33,15)[1]; il potenziale chimico riferito a un solo atomo è

$$\mu = \mu_{cl} + \frac{\hbar^2}{24mT}\overline{F^2},$$

dove $\overline{F^2}$ è il quadrato medio della forza agente nel liquido su un atomo da parte degli altri atomi. Quanto al potenziale chimico del gas, questo resta uguale alla sua espressione classica, poiché si può trascurare l'interazione tra le particelle (atomi) del gas. Eguagliando i potenziali chimici del liquido e del gas, troviamo la correzione al valore classico della pressione del vapore, e la differenza che ci interessa tra le pressioni del vapore dei due isotopi risulterà pari a

$$P_{01} - P_{02} = P_0 \frac{\hbar^2 \overline{F^2}}{24T^2}\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right), \tag{94,4}$$

dove P_0 è il valore classico comune di P_{01} e P_{02}. Si vede che il segno di questa differenza è dato dalla differenza tra i valori degli inversi delle masse degli atomi degli isotopi e che la pressione dei vapori dell'isotopo leggero è maggiore di quella dell'isotopo pesante.

§ 95. *Pressione del vapore sopra una soluzione concentrata*

Studiamo l'equilibrio di una soluzione con il vapore, posto sopra la soluzione, che risulta composto in generale delle due sostanze. In questo caso la soluzione può essere sia debole che forte, cioè le quantità delle sostanze che la compongono possono essere arbitrarie. Ricordiamo che i risultati ottenuti al § 89 si riferivano solo alle soluzioni deboli.

Poiché la soluzione e il vapore sono in equilibrio, i potenziali chimici μ_1 e μ_2 delle due componenti della soluzione e del vapore sono gli stessi. Indicando con N_1^s e N_2^s le quantità di particelle delle due sostanze nella soluzione, si può scrivere l'espressione (24,14) per la soluzione nella forma

$$d\Omega = -N_1^s\, d\mu_1 - N_2^s\, d\mu_2 - S^s\, dT - P\, dT^s. \tag{95,1}$$

S^s e V^s sono qui l'entropia e il volume della soluzione; la temperatura T e la pressione P sono le stesse per la soluzione e per il vapore.

Supponiamo che il vapore sopra la soluzione sia cosí rarefatto da poter essere considerato come un gas perfetto; la sua pressione è

[1]) Di nuovo teniamo presente che le piccole correzioni ai diversi potenziali termodinamici, essendo espresse in funzione delle variabili corrispondenti, sono le stesse (§ 15).

piccola. Ciò premesso, trascuriamo nella (95,1) i termini proporzionali a P, cioè $P\,dV$ e $d\Omega$. Considereremo prima tutte le derivate a temperatura costante. Allora dalla (95,1) otteniamo.

$$N_1^s\,d\mu_1 + N_2^s\,d\mu_2 = 0. \tag{95,2}$$

D'altra parte, per la fase gassosa abbiamo

$$\mu_1^g = T\ln P_1 + \chi_1(T),$$
$$\mu_2^g = T\ln P_2 + \chi_2(T).$$

P_1 e P_2 sono qui le pressioni parziali delle due componenti del vapore. Differenziando queste espressioni (con T = costante), troviamo

$$d\mu_1^g = T\,d\ln P_1, \quad d\mu_2^g = T\,d\ln P_2.$$

Sostituendo nella (95,2), otteniamo

$$N_1^s d\ln P_1 + N_2^s d\ln P_2 = 0. \tag{95,3}$$

Introduciamo la concentrazione ξ della soluzione come rapporto tra il numero di particelle della prima componente e il numero totale di particelle

$$\xi = \frac{N_1^s}{N_1^s + N_2^s}.$$

e analogamente, la concentrazione x del vapore. Le pressioni parziali P_1 e P_2 sono pari ai prodotti della pressione totale P del vapore per le concentrazioni delle componenti corrispondenti, cioè $P_1 = xP$, $P_2 = (1-x)\,P$. Sostituendo tutte queste espressioni nella (95,3) e dividendo l'equazione ottenuta per il numero totale di particelle $N = N_1^s + N_2^s$ nella soluzione, otteniamo

$$\xi d\ln Px + (1-\xi)\,d\ln P\,(1-x) = 0,$$

da cui

$$d\ln P = \frac{x-\xi}{x(1-x)}\,dx,$$

ossia

$$\xi = x - x(1-x)\,\frac{\partial \ln P}{\partial x}. \tag{95,4}$$

Questa equazione lega le concentrazioni della soluzione e del vapore alla pressione del vapore espressa in funzione della sua concentrazione.

Si può ricavare ancora una relazione generale considerando la dipendenza delle grandezze dalla temperatura. Scriviamo la con-

dizione di uguaglianza dei potenziali chimici nel vapore e nella soluzione per una delle componenti, ad esempio, per la prima

$$\mu_1^g = \frac{\partial \Phi^s}{\partial N_1^s}.$$

Dividendo i due membri dell'uguaglianza per T e ricordando che la derivata rispetto al numero di particelle si calcola a temperatura costante, scriviamo

$$\frac{\mu_1^g}{T} = \frac{\partial}{\partial N_1^s} \frac{\Phi^s}{T}.$$

Calcoliamo ora la derivata totale dei due membri dell'uguaglianza rispetto alla temperatura. In questo caso si può assumere con buona approssimazione che il potenziale termodinamico della fase condensata (soluzione) non dipenda dalla pressione. Osservando anche che la derivata parziale rispetto alla temperatura è

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} = -\frac{1}{T^2}\left(\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = -\frac{W}{T^2},$$

otteniamo la seguente relazione:

$$T^2 \frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = w_1^g - \frac{\partial W^s}{\partial N_1^s}. \tag{95,5}$$

Qui w_1^g è la funzione termica molecolare del gas della prima sostanza; per quanto riguarda la derivata $\partial W^s/\partial N_1^s$, essa determina la variazione della funzione termica della soluzione quando si aggiunge a quest'ultima una molecola della sostanza in esame. La grandezza a secondo membro dell'uguaglianza (95,5) rappresenta, quindi, il calore assorbito nella transizione soluzione-vapore di una particella della prima sostanza.

Per la prima sostanza pura la relazione (95,5) si trasforma nell'equazione di Clapeyron — Clausius ordinaria

$$T^2 \frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = w_1^g - w_1^{liq},$$

dove P_{10} è la pressione del vapore della prima sostanza pura, w_1^{liq} la sua funzione termica molecolare nello stato liquido. Sottraendo questa uguaglianza membro a membro dall'equazione (95,5), otteniamo finalmente la seguente relazione:

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{P_{10}} = -q_1, \tag{95,6}$$

dove $q_1 = \partial W^s/\partial N_1^s - w_1^{liq}$ è il *calore di diluizione* molecolare: la quantità di calore assorbito quando una particella passa dalla prima sostanza liquida alla soluzione. È ovvio che si può ricavare la stessa relazione anche per la seconda sostanza.

§ 96. *Disuguaglianze termodinamiche nelle soluzioni*

È stato mostrato al § 21 che il corpo può esistere solo nelle condizioni in cui si verificano determinate condizioni: le cosiddette disuguaglianze termodinamiche. Ma queste condizioni sono state ricavate per corpi composti di particelle identiche. Eseguiamo ora uno studio analogo per le soluzioni e limitiamoci al caso di una miscela di due sostanze.

Abbiamo utilizzato al § 21 come condizione di equilibrio non il massimo dell'entropia di un corpo isolato d'insieme, ma una condizione equivalente che richiede la positività del lavoro minimo indispensabile perché una piccola parte del corpo passi dallo stato di equilibrio in qualsiasi altro stato vicino.

Procediamo ora allo stesso modo. Separiamo nella soluzione una certa piccola parte; siano N e n i numeri di particelle del solvente e del soluto nella soluzione. Nello stato di equilibrio la temperatura, la pressione e la concentrazione di questa parte sono uguali ai valori delle relative grandezze della parte restante della soluzione (che funge da mezzo esterno). Determiniamo il lavoro minimo che si deve compiere perché la parte separata, contenente un determinato numero N di particelle del solvente, acquisisca la temperatura, la pressione e il numero di particelle del soluto che si distinguono per piccole (ma finite) variazioni δT, δP e δn dai loro valori in equilibrio.

Il lavoro compiuto sarà minimo se il processo è reversibile. Il lavoro compiuto da una sorgente esterna sarà allora pari alla variazione dell'energia del sistema, cioè a

$$\delta R_{\min} = \delta E + \delta E_0$$

(le grandezze senza indice si riferiscono alla piccola parte e quelle con l'indice zero al resto del sistema). Sostituiamo a δE_0 la sua espressione mediante la variazione delle variabili indipendenti

$$\delta R_{\min} = \delta E + T_0 \delta S_0 - P_0 \delta V_0 + \mu_0' \delta n_0,$$

dove μ_0' è il potenziale chimico del soluto nel mezzo; il numero di particelle del solvente non cambia durante il processo in questione e, di conseguenza, non occorre scrivere un termine analogo per il solvente[1]). Dalla reversibilità del processo segue che $\delta S_0 = -\delta S$, e dalla conservazione del volume e della quantità totale di soluto

---

[1]) Il differenziale dell'energia per il mezzo (a N costante) è

$$dE_0 = T_0\, dS_0 - P_0\, dV_0 + \mu_0'\, dn_0.$$

Poiché le grandezze T_0, P_0, μ_0' si possono considerare costanti l'integrazione di questa uguaglianza darà una relazione analoga tra le variazioni finali delle grandezze E_0, S_0, V_0, n_0.

Non confondere μ_0' con il potenziale chimico del soluto puro!

per tutta la soluzione abbiamo $\delta V = -\delta V_0$, $\delta n = -\delta n_0$. Sostituendo queste espressioni troviamo il lavoro cercato

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n. \tag{96,1}$$

Possiamo quindi richiedere, come condizione di equilibrio per ogni piccola parte della soluzione, che sia soddisfatta la disuguaglianza

$$\delta E - T_0\, \delta S + P_0\, \delta V - \mu_0'\, \delta n > 0. \tag{96,2}$$

Piú avanti, come al § 21, ometteremo l'indice zero nelle espressioni che fungono da coefficienti quando le grandezze si scostano dai loro valori di equilibrio; intenderemo sempre i valori di queste espressioni in stato di equilibrio.

Sviluppiamo δE in serie di potenze di δV, δS e δn (considerando E in funzione di V, S ed n). Avremo a meno dei termini del secondo ordine

$$\begin{aligned}\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{\partial E}{\partial n}\delta n + \\ + \frac{1}{2}\Big[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\delta n^2 + \\ + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial n}\delta S\,\delta n + 2\frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial n}\delta V\,\delta n\Big].\end{aligned}$$

Ma

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial n} = \mu'.$$

Pertanto sostituendo nella (96,2), i termini del primo ordine si elidono e si ottiene

$$\begin{aligned}2\delta R_{\min} = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\delta n^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + \\ + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial n}\delta S\,\delta n + 2\frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial n}\delta V\,\delta n > 0.\end{aligned} \tag{96,3}$$

È noto dalla teoria delle forme quadratiche che affinché una forma a tre variabili (qui δS, δV, δn) sia definita positiva i suoi coefficienti devono soddisfare a tre condizioni che per la forma (96,3) sono

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n\,\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n\,\partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0. \tag{96,4}$$

Sostituendovi i valori delle derivate di E rispetto a V, S, n si possono scrivere queste condizioni nella forma

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial n} \end{vmatrix} < 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \end{vmatrix} < 0, \quad \frac{\partial T}{\partial S} > 0.$$

Questi determinanti rappresentano gli jacobiani

$$\frac{\partial (P, T, \mu')}{\partial (V, S, n)} < 0, \quad \left(\frac{\partial (P, T)}{\partial (V, S)}\right)_n < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, n} > 0. \qquad (96,5)$$

La seconda e la terza di queste condizioni danno le disuguaglianze già note $(\partial P/\partial V)_{T,n} < 0$ e $C_v > 0$. Per quanto riguarda la prima la si può trasformare nel seguente modo:

$$\frac{\partial (P, T, \mu')}{\partial (V, S, n)} = \frac{\frac{\partial (P, T, \mu')}{\partial (P, T, n)}}{\frac{\partial (V, S, n)}{\partial (P, T, n)}} = \frac{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{P, T}}{\left(\frac{\partial (V, S)}{\partial (P, T)}\right)_n} < 0.$$

Poiché, in accordo con la seconda delle condizioni (96,5), il denominatore è qui negativo, deve essere

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{P, T} > 0. \qquad (96,6)$$

Sostituendo a n la concentrazione $c = n/N$, troviamo (poiché N è costante)

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P, T} > 0. \qquad (96,7)$$

Quindi, oltre alle disuguaglianze $(\partial P/\partial V)_{T,c} < 0$, $C_v > 0$, nelle soluzioni deve anche essere verificata la disuguaglianza (96,7).

Osserviamo che per le soluzioni deboli si ha $\partial \mu'/\partial c = T/c$, cosicché la (96,7) è sempre verificata.

Un'analisi particolare richiede il caso in cui si ha

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P, T} = 0. \qquad (96,8)$$

Questa uguaglianza corrisponde all'annullamento del primo dei determinanti (96,4). In questo caso la forma quadratica (96,3) può annullarsi (per valori di δS, δV, δn non nulli), e per esplicitare le condizioni per cui la disuguaglianza (96,2) sia verificata sarebbe necessario studiare i termini di ordine superiore del suo sviluppo.

Tuttavia vedremo al paragrafo seguente che un tale stato rappresenta un punto di equilibrio critico di due fasi liquide (due solu-

zioni di concentrazioni diverse) analogo al punto critico del liquido e del vapore. Come questo ultimo, il punto critico delle soluzioni è in realtà un punto singolare delle funzioni termodinamiche della materia, un punto in cui lo sviluppo diventa impossibile. Limitiamoci solo ad osservare che uno sviluppo regolare condurrebbe (come verrà fatto piú avanti, al § 152, per il punto critico del liquido e del vapore) alle condizioni

$$\left(\frac{\partial^2\mu'}{\partial c^2}\right)_{P,\,T}=0, \quad \left(\frac{\partial^3\mu'}{\partial c^3}\right)_{P,\,T}>0 \tag{96,9}$$

che dovrebbero essere verificate contemporaneamente all'uguaglianza (96,8).

§ 97. *Curve di equilibrio*

Lo stato di un corpo composto di particelle identiche viene determinato dai valori di due grandezze qualsiasi, per esempio, di P e T.

Per determinare invece lo stato di un sistema di due componenti (*miscela binaria*) è necessario che siano assegnate tre grandezze, per esempio, P, T e la concentrazione. In questo paragrafo e in quelli che seguono determineremo la concentrazione della miscela come rapporto tra la quantità di una sostanza della miscela e la quantità totale delle due sostanze; la indicheremo con x (è evidente che x può assumere valori tra 0 e 1). Lo stato di un sistema binario si può rappresentare con un punto in un sistema di coordinate tridimensionale sui cui assi si portano i valori di queste tre grandezze (cosí come abbiamo rappresentato lo stato di un sistema di particelle identiche con un punto nel piano P, T).

Secondo la regola delle fasi un sistema di due componenti può essere composto al piú di quattro fasi in contatto. Il numero di gradi di libertà di un tale sistema è allora pari a due per due fasi, a uno per tre fasi e a zero per quattro fasi. Pertanto gli stati in cui due fasi si trovano in mutuo equilibrio vengono rappresentati con punti che formano una superficie in un sistema di coordinate tridimensionale; gli stati con tre fasi (punti tripli) vengono rappresentati con punti su una linea (chiamata *linea dei punti tripli* o *linea a tre fasi*), e gli stati con quattro fasi vengono rappresentati con punti isolati.

Ricordiamo (§ 81), che, nel caso dei sistemi con una componente, gli stati in cui due fasi si trovano in equilibrio sono rappresentati da una curva sul diagramma P, T; ciascun punto di questa curva determina la pressione e la temperatura delle due fasi (che sono le stesse nelle due fasi secondo le condizioni di equilibrio). Quanto ai punti giacenti da una e dall'altra parte della curva, essi rappresentano gli stati omogenei del corpo. Se invece sugli assi coordinati

si portano la temperatura e il volume, l'equilibrio delle fasi è rappresentato da una curva i cui punti interni sono degli stati in cui si ha una separazione in due fasi rappresentate dai punti di intersezione della retta T = costante con la curva di equilibrio.

Una situazione analoga si verifica nel caso delle miscele. Portando sugli assi coordinati i valori di P, T e del potenziale chimico di una delle componenti (cioè delle grandezze aventi gli stessi valori nelle fasi in contatto), l'equilibrio delle due fasi sarà dato da una superficie, ciascun punto della quale determina P, T, μ per le due fasi che si trovano in equilibrio. Nel caso di tre fasi i punti che rappresentano il loro equilibrio (punti tripli) apparterranno alle curve d intersezione delle superfici di equilibrio, due a due.

Tuttavia è scomodo usare le variabili P, T, μ, e nel seguito utilizzeremo come variabili indipendenti le grandezze P, T, x. L'equilibrio tra due fasi con queste variabili è dato da una superficie i cui punti di intersezione con la retta P = costante, T = costante rappresentano gli stati delle due fasi in contatto per P e T assegnati (cioè ne determinano le concentrazioni che possono ovviamente essere diverse nelle due fasi). I punti che si trovano su questa retta tra due punti di intersezione sono degli stati in cui il corpo omogeneo è instabile e in cui si ha quindi la separazione in due fasi (rappresentate dai punti di intersezione).

Piú avanti rappresenteremo diagrammi bidimensionali riportando sugli assi coordinati P e x oppure T e x; si possono tracciare in tali coordinate le linee di intersezione della superficie di equilibrio con i piani di temperatura o di pressione costanti. Chiameremo queste linee *curve di equilibrio.*

Consideriamo i punti della curva di equilibrio in cui le concentrazioni delle due fasi sono uguali. Sono possibili allora due casi: 1) in un tale punto tutte le altre proprietà delle due fasi sono anche uguali, cioè le due fasi diventano identiche; 2) in un tale punto continuano ad esistere due fasi differenti. Nel primo caso il punto si dice *critico* e nel secondo caso lo chiameremo *punto di concentrazioni uguali.*

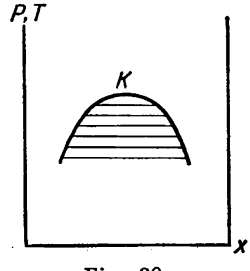

Fig. 20

Nell'intorno del punto critico la curva di equilibrio ha la forma rappresentata nella fig. 20 o una forma analoga in cui il punto critico K è un punto di minimo (sull'asse delle ascisse si porta x e sull'asse delle ordinate P o T; la curva è allora l'intersezione della superficie di equilibrio con i piani rispettivamente di temperatura costante o di pressione costante). I punti che si trovano all'interno di questa curva (nel dominio tratteggiato) rappresentano un dominio di stati in cui avviene la separazione in due fasi; le concentrazioni

in queste fasi sono determinate dai punti di intersezione della curva con l'orizzontale corrispondente. Le due fasi si fondono nel punto K. Tra i due punti qualsiasi si può effettuare una transizione continua per ogni cammino passante fuori del dominio tratteggiato e aggirante il punto critico.

Come si vede dalla fig. 20, nell'intorno del punto critico esistono stati in cui due fasi con concentrazioni arbitrariamente vicine x ed $x + \delta x$ si trovano in mutuo equilibrio. Per fasi simili la condizione di equilibrio ha la forma

$$\mu(P, T, x) = \mu(P, T, x + \delta x),$$

ove μ è il potenziale chimico di una delle sostanze della miscela. Di qui si vede (cfr. § 83) che nel punto critico deve essere verificata la condizione

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P,T} = 0. \qquad (97,1)$$

Questa condizione è identica alla (96,8); pertanto le due definizioni del punto critico (qui e al § 96) sono equivalenti. Osserviamo che nella (97,1) si intende con μ il potenziale chimico di qualsiasi sostanza che fa parte della miscela. Tuttavia le due condizioni che si ottengono prendendo nella (97,1) l'uno o l'altro potenziale chimico sono di fatto equivalenti e si può facilmente convincersene osservando che ciascuno dei potenziali chimici è la derivata di Φ rispetto al numero di particelle corrispondente e che Φ è una funzione omogenea di primo grado dei due numeri di particelle.

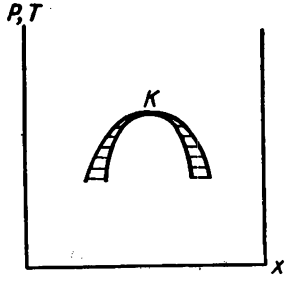

Fig. 21

I punti critici formano evidentemente una certa linea sulla superficie di equilibrio.

Nell'intorno del punto di concentrazioni uguali le curve di equilibrio devono avere la forma rappresentata nella fig. 21 (o una forma analoga ove il punto di concentrazioni uguali K è un punto di minimo). Le due curve sono tangenti nel punto di massimo (o di minimo). Il dominio compreso tra le due curve è la regione di separazione in fasi. Le concentrazioni nel punto K di due fasi in mutuo equilibrio diventano uguali, ma le fasi continuano ad esistere come diverse. Infatti si può passare da uno dei punti coincidenti in K all'altro attraversando la regione di separazione in due fasi. Cosí come i punti critici, i punti di concentrazioni uguali appartengono a una certa curva sulla superficie di equilibrio.

Studiamo ora le proprietà delle curve di equilibrio per piccole concentrazioni (cioè quando una delle sostanze della miscela è in quantità notevolmente minore dell'altra; x è vicino a zero o a uno).

È stato mostrato al § 89 che per piccole concentrazioni (soluzioni deboli) la differenza tra le temperature di equilibrio delle fasi delle soluzioni e della sostanza pura (per una stessa pressione) è proporzionale alla differenza tra le concentrazioni delle due fasi. Lo stesso per quanto si riferisce alla differenza tra le pressioni per una stessa temperatura. Inoltre, è stato mostrato al § 90 (sempre per piccole concentrazioni) che il rapporto tra le concentrazioni delle due fasi dipende solo da P e T, e pertanto si può ritenere costante questo rapporto nell'intorno di $x = 0$.

Da tutto quanto detto segue che per piccole concentrazioni le curve di equilibrio hanno la forma rappresentata nella fig. 22, cioè

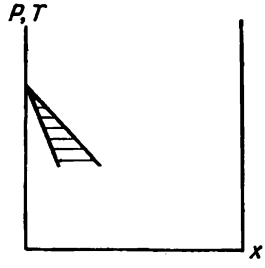

Fig. 22

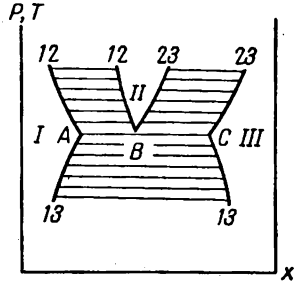

Fig. 23

sono composte di due rette intersecantisi sull'asse delle ordinate (o una forma analoga quando le rette sono dirette verso l'alto). La regione compresa tra le due rette è la regione di separazione in fasi. Le regioni sopra e sotto le due rette sono le regioni dell'una e dell'altra fase.

È stato detto all'inizio di questo paragrafo che il sistema di due componenti può essere composto di tre fasi in contatto. Nell'intorno del punto triplo le curve di equilibrio hanno la forma rappresentata nella fig. 23. In equilibrio tutte e tre le fasi hanno le stesse pressione e temperatura. Pertanto i punti A, B, C che ne determinano le concentrazioni si trovano su una stessa retta parallela all'asse delle ascisse. Il punto A, che determina la concentrazione della prima fase nel punto triplo, è il punto di intersezione delle curve di equilibrio *12* e *13* della prima fase con la seconda e della prima con la terza. Analogamente i punti B e C sono le intersezioni delle curve di equilibrio *12* e *23* della prima fase con la seconda e della seconda con la terza (il punto B) e delle curve di equilibrio *23* e *13* della seconda fase con la terza e della prima con la terza (il punto C). I punti A,

B, *C* sono ovviamente i punti di intersezione del piano P = costante oppure T = costante con le tre linee sulla superficie di equilibrio; tra queste linee chiameremo linea dei punti tripli o linea a tre fasi quella che corrisponde al punto *B*. Le regioni *I*, *II*, *III* rappresentano gli stati delle diverse fasi: la prima, la seconda e la terza. La regione compresa tra le due curve *13* sotto la retta *ABC* è la regione di separazione nella prima e nella terza fase, e la regione compresa tra le due curve *12* e tra le due curve *23* (sopra *ABC*) è rispettivamente la regione di separazione nella prima e nella seconda fase, nella seconda e nella terza. La regione *II* deve evidentemente essere disposta interamente sopra *ABC* (o interamente sotto *ABC*). Nei punti *A*, *B* e *C* le curve *12*, *13* e *23* si intersecano in generale sotto

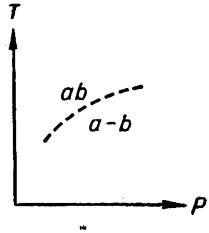

Fig. 24

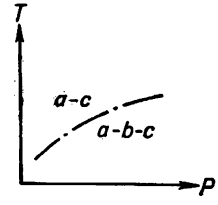

Fig. 25

certi angoli e non si passa dall'una all'altra in modo continuo. Le direzioni delle curve *12*, *13*, *23* non devono ovviamente essere necessariamente quelle rappresentate nella fig. 23. È importante solo che le curve *12* e *23* e le curve *13* giacciano dall'una e dall'altra parte della retta *ABC*.

Se proiettiamo una delle curve singolari della superficie di equilibrio studiate sul piano P, T, una tale proiezione divide questo piano in due parti. Nel caso della curva critica su una di queste parti verranno proiettati i punti corrispondenti a due diverse fasi e i punti corrispondenti alla separazione in queste due fasi. Quanto all'altra parte del piano P, T, su di essa verranno proiettati i punti che rappresentano gli stati omogenei e in nessuno di questi punti avviene la separazione in due fasi. La curva tratteggiata nella fig. 24 rappresenta la proiezione della curva critica sul piano P, T. Le lettere *a* e *b* esprimono due fasi. Il simbolo *a-b* significa che su questa parte del piano si proiettano gli stati di due fasi e gli stati in cui queste due fasi sono in mutuo equilibrio. Il simbolo *ab* indica una fase in cui le fasi *a* e *b* si fondono sopra i punti critici.

Analogamente la proiezione della curva a tre fasi divide anche il piano P, T in due parti. La fig. 25 rappresenta i punti che si proiettano su queste parti. Il simbolo *a-b-c* significa che vi si proiettano

i punti che rappresentano gli stati delle fasi a, b, c e gli stati in cui avviene la separazione in fasi a e b o b e c.

La fig. 26 rappresenta la stessa proiezione per la curva dei punti di uguali concentrazioni, e la fig. 27 per la curva di equilibrio delle fasi della sostanza pura (cioè dei punti $x = 0$ oppure $x = 1$); questa ultima si trova evidentemente sul piano P, T. La lettera b nella fig. 27 significa che su questa parte del piano vengono proiettati i punti corrispondenti agli stati solo della fase b. Conveniamo di indicare

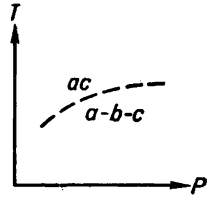

Fig. 26

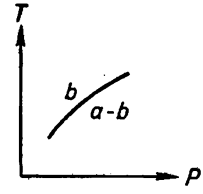

Fig. 27

con la lettera b nei simboli a-b, a-b-c la fase di concentrazione maggiore di quella di a e con la lettera c la fase di concentrazione maggiore di quella di b[1]).

È da notare che i quattro tipi di punti singolari delle curve di equilibrio (punto triplo, punto di concentrazioni uguali, punto critico e quello di sostanza pura) rappresentano quattro tipi possibili di massimo (o di minimo) di queste curve.

Se una delle fasi ha sempre (cioè indipendentemente da P e T) una stessa composizione, le curve di equilibrio nell'intorno dei punti studiati diventano piú semplici. Tali fasi sono un composto chimico delle due componenti o le fasi della sostanza pura, cioè fasi aventi sempre la concentrazione $x = 0$ (o $x = 1$).

Consideriamo l'andamento delle curve in presenza di fasi di composizione costante nell'intorno dei punti in cui si interrompono le curve corrispondenti a queste fasi. È evidente che tali punti devono essere dei punti di massimo o di minimo delle curve di equilibrio e quindi si riferiscono ai tipi di punti studiati in questo paragrafo.

Se la fase di composizione costante è la fase della sostanza pura di concentrazione $x = 0$, la curva corrispondente coincide con l'asse P o T e può interrompersi in un punto del tipo rappresentato nella fig. 28. Questa figura rappresenta il tipo della curva di equilibrio nell'intorno di un tale punto; una delle rette nella fig. 22 coincide con l'asse delle ordinate.

---

[1]) Sottolineiamo a scanso di equivoci che la notazione a-b-c nel caso delle cu ve di uguali concentrazioni (a differenza del caso della curva a tre fasi) ha in un certo senso carattere convenzionale: le lettere a e c indicano qui degli stati che di fatto non sono due fasi diverse, poiché essendo in contatto esse non coesistono mai contemporaneamente.

Se una delle fasi rappresenta una combinazione chimica di determinata composizione, nell'intorno del punto di uguali concentrazioni la curva di equilibrio assume la forma rappresentata nella fig. 29, cioè la regione interna della fig. 21 si trasforma in una verticale. La zona tratteggiata da una e dall'altra parte è la regione di separazione in fasi, una delle quali è una combinazione chimica la cui composizione è determinata da questa retta. Nel punto di massimo la curva non ha rottura (cosí come nella fig. 21).

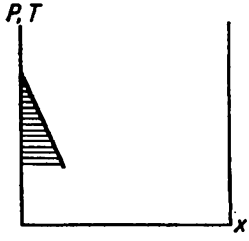

Fig. 28

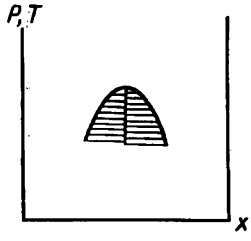

Fig. 29

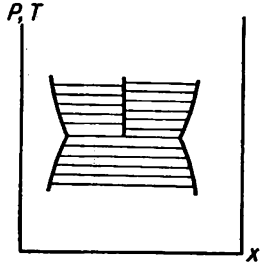

Fig. 30

Analogamente nell'intorno del punto triplo le curve di equilibrio assumono la forma rappresentata nella fig. 30. La fase, è una combinazione chimica, è rappresentata dalla verticale nella quale si trasforma nel caso considerato il dominio *II* nella fig. 23.

§ 98. *Esempi di diagrammi di stato*

In questo paragrafo daremo i tipi principali di curve di equilibrio; a differenza del paragrafo precedente, ne studieremo la forma non soltanto nell'intorno dei punti singolari ma anche nel loro insieme. Queste curve (che si chiamano anche *diagrammi di stato*) possono avere la forma piú svariata che, nella maggioranza dei casi, si riconduce però a uno dei tipi dati sotto o ne è una combinazione. Le parti tratteggiate in tutti questi diagrammi sono sempre domini di separazione in fasi e quelle non tratteggiate domini di stati omogenei. I punti di intersezione delle rette orizzontali con le curve che delimitano i domini di separazione in fasi determinano la composizione delle fasi in cui il dominio è stato separato (con P e T dati). Le quantità relative delle due fasi sono definite allora dalla stessa « legge della leva » di cui si è parlato al § 81.

Per fissare le idee, parleremo dei diagrammi T, x; gli stessi tipi di diagrammi sono possibili anche in coordinate P, x. La concentrazione x è posta sull'asse delle ascisse e varia da 0 a 1.

1. Abbiamo due fasi; ciascuna di esse può avere una concentrazione qualsiasi (cioè le due componenti delle due fasi sono mescolate

in proporzioni arbitrarie). Nel caso piú semplice in cui le curve non hanno né massimi né minimi (tranne i punti di sostanza pura), il diagramma di stato ha la forma rappresentata nella fig. 31 (il cosiddetto *sigaro*).

Supponiamo che una delle fasi sia il liquido (zona sottostante il sigaro) e l'altra il vapore (zona soprastante il sigaro); in questo caso, la curva superiore del sigaro si chiama curva di condensazione e quella inferiore curva dei punti di ebollizione[1]).

Riscaldando una miscela liquida di determinata composizione, ad una temperatura determinata dall'intersezione della retta verticale *AD* (corrispondente alla concentrazione data) con la curva inferiore del sigaro (punto *B*) il liquido comincerà a bollire. Allora si forma il vapore la cui composizione è determinata dal punto *C*, vale a dire che esso ha concentrazione minore di quella del liquido. La concentrazione del liquido restante aumenterà, evidentemente, e quindi si eleverà il suo punto di ebollizione. Con un riscaldamento ulteriore il punto rappresentante lo stato della fase liquida si sposterà verso l'alto lungo la curva inferiore e il punto rappresentante il vapore si sposterà verso l'alto lungo la curva superiore. L'ebollizione terminerà a temperature diverse a seconda del modo in cui prosegue il processo. Se l'ebollizione avviene in un recipiente chiuso, in modo che tutto il vapore formato resti sempre a contatto con il liquido, è evidente che il liquido evaporerà completamente a una temperatura per cui la concentrazione del vapore è pari alla concentrazione iniziale del liquido (punto *D*). In questo caso, quindi, l'inizio e la fine dell'ebollizione avvengono a temperature determinate dall'intersezione della retta verticale *AD* con le curve inferiore e superiore del sigaro. Se invece il vapore si allontana sempre (ebollizione in un recipiente aperto), allora, ad ogni istante, si trova in equilibrio con il liquido solo il vapore appena formatosi. È evidente allora che l'ebollizione terminerà nel punto *G* di ebollizione della sostanza pura in cui la composizione del liquido e del vapore è la stessa. In modo analogo avviene anche la condensazione del vapore.

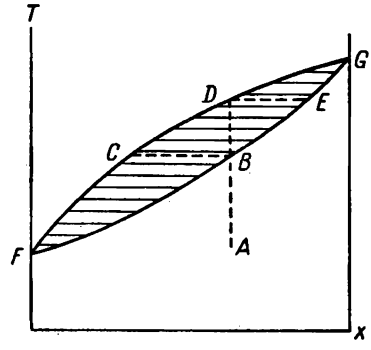

Fig. 31

---

[1]) Le leggi di ebollizione e di condensazione delle miscele liquide sono state stabilite da *D. P. Konovalov* (1884).

Una situazione assolutamente analoga si presenta nel caso in cui le due fasi sono il liquido (zona sopra il sigaro) e il solido (zona sotto il sigaro).

2. Le due componenti sono mescolate nelle due fasi in proporzioni arbitrarie (come nel caso precedente), ma esiste un punto di uguali concentrazioni. Il diagramma di stato ha allora la forma rappresentata nella fig. 32 (o forma analoga con un minimo). Nel punto di uguali concentrazioni le due curve hanno un massimo o un minimo e sono tangenti l'una all'altra.

Il passaggio da una fase all'altra accade in modo analogo a quello descritto nel caso precedente con la sola differenza che il processo può terminare (se una delle fasi si allontana sempre, per esempio,

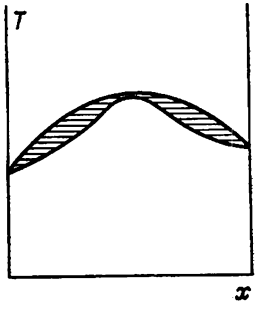

Fig. 32

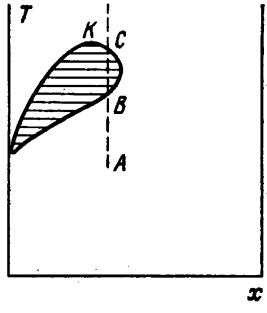

Fig. 33

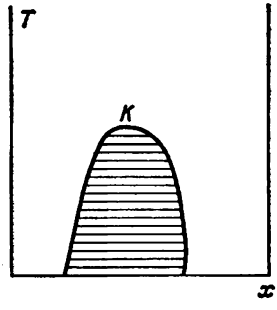

Fig. 34

quando un liquido bolle in un recipiente aperto) non solo nel punto di sostanza pura, ma anche in quello di uguali concentrazioni. Per una composizione corrispondente a questo punto, la transizione avviene completamente a una stessa temperatura[1]).

3. Abbiamo due fasi, liquido e gas, in cui le due componenti sono mescolate arbitrariamente e si ha un punto critico. Il diagramma di stato è rappresentato nella fig. 33 (K è il punto critico). La zona a destra della curva corrisponde agli stati liquidi, e la zona a sinistra agli stati gassosi. È però da ricordare che in presenza di un punto critico si può distinguere, a rigore, le fasi liquida e gassosa soltanto nel caso in cui tutte e due si trovano in mutuo equilibrio.

Il diagramma del tipo in esame conduce al curioso fenomeno seguente. Se un liquido, la cui composizione è rappresentata dalla retta AC (passante a destra del punto K), è riscaldato in un recipiente chiuso, dopo l'inizio dell'ebollizione (nel punto B) con un riscaldamento ulteriore la quantità di vapore aumenterà gradual-

[1]) La miscela corrispondente al punto di uguali concentrazioni si dice anche miscela *azeotropica*.

mente, ma, a partire da un determinato istante, comincerà di nuovo a diminuire finché il vapore non sparirà completamente nel punto C (cosiddetta *condensazione retrograda*).

4. I due liquidi non si mescolano in tutte le proporzioni. Il diagramma di stato è rappresentato nella fig. 34. A temperature superiori alla temperatura del punto critico K le componenti si mescolano in proporzioni arbitrarie. Sotto questa temperatura le componenti non si mescolano nelle proporzioni rappresentate dai punti interni della zona tratteggiata. In questa zona avviene una separazione in due miscele liquide le cui concentrazioni sono determinate dai punti di intersezione della retta orizzontale corrispondente con la curva di equilibrio. Sono possibili diagrammi analoghi in cui il punto K

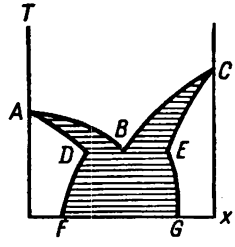

Fig. 35

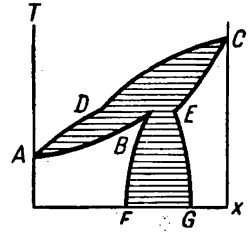

Fig. 36

è il punto del minimo, ed anche diagrammi in cui ci sono due punti critici: superiore ed inferiore, cosicché la zona di separazione in due fasi (due soluzioni) è limitata da un curva chiusa.

5. Nello stato liquido (o gassoso) le due componenti si mescolano in proporzioni arbitrarie, nello stato solido (o liquido) in proporzioni non arbitrarie (miscibilità limitata). In questo caso esiste un punto triplo. A seconda che la temperatura del punto triplo si trovi sotto le temperature di equilibrio delle fasi delle componenti pure (i punti A e C) o fra di esse (è evidente che non può trovarsi anche sopra queste temperature se supponiamo che nella fase superiore le componenti si mescolano arbitrariamente) i diagrammi di stato hanno le forme rappresentate nelle figure 35 e 36. Supponiamo, per esempio, che la fase di miscibilità illimitata sia un liquido e quella di miscibilità limitata un solido. La zona sopra la curva ABC (fig. 35) o ADC (fig. 36) è la zona di stati liquidi; le zone che si trovano dall'una e dall'altra parte di ADF e CEG (fig. 35) o di ABF e CEG (fig. 36) sono le zone di fasi solide omogenee (soluzioni solide). Nel punto triplo (la cui temperatura è determinata dalla retta DBE) si trovano in equilibrio il liquido e le due soluzioni solide di concentrazioni diverse. Il punto B della fig. 35 è detto *punto eutettico*. Una miscela liquida corrispondente a questo punto gela completamente a questa concentrazione (mentre per altre concentrazioni

sublima la miscela solida, la cui concentrazione è diversa da quella del liquido). Le zone *ADB* e *CBE* (fig. 35) e le zone *ADB* e *CDE* (fig. 36) corrispondono alla separazione in fase liquida e in una delle fasi solide; le zone *DEGF* (fig. 35) e *BEGF* (fig. 36) corrispondono alla separazione in due fasi solide.

Se nel caso del diagramma del tipo della fig. 35 le componenti nello stato solido non si mescolano affatto, il diagramma di stato diventa quello rappresentato nella fig. 37. Nelle zone tratteggiate sopra la retta *ABC* si trovano in equilibrio la fase liquida mescolata con la fase solida di una delle sostanze pure, e sotto *ABC* le fasi

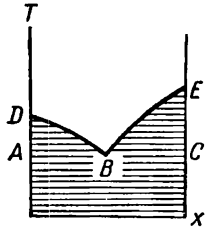

Fig. 37.

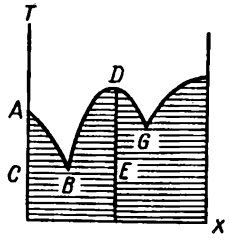

Fig. 38

solide delle due sostanze pure. Al diminuire della temperatura della miscela liquida l'una o l'altra delle sostanze pure passa in sublimazione a seconda che la concentrazione del liquido si trovi a sinistra o a destra del punto eutettico. Con una diminuzione ulteriore della temperatura la composizione del liquido varia lungo la curva *DB* o *EB*, e il liquido gela completamente nel punto eutettico *B*.

6. Nello stato liquido, le due componenti si mescolano in proporzioni arbitrarie. Nello stato solido, invece, le componenti non si mescolano affatto, ma formano una combinazione chimica di determinata composizione. Il diagramma di stato è rappresentato nella fig. 38. La retta *DE* determina la composizione del composto chimico. Esistono due punti tripli, *B* e *G*, in cui si trovano in equilibrio la fase liquida, il composto chimico solido e la fase solida di una delle componenti pure. Fra i punti *B* e *G* si trova il punto *D* di uguali concentrazioni (cfr. la fig. 29). È facile vedere dove e in quali fasi avviene la separazione: nella zona *DBE* nella fase liquida e nel composto chimico solido, sotto la retta *CBE* nel composto chimico e in una delle sostanze solide pure, ecc. Il congelamento del liquido si arresta in uno dei punti eutettici, *G* e *B*, a seconda che la concentrazione del liquido si trovi a destra o a sinistra della retta *DE*.

7. Nello stato liquido le due componenti si mescolano in proporzioni arbitrarie, e nello stato solido non si mescolano affatto, ma formano un composto chimico che si decompone però a una certa

temperatura, prima che inizi la fusione. La retta che determina la composizione di questo composto non può arrestarsi, cosí come nel caso precedente, nel punto di uguali concentrazioni, poiché non arriva al punto di fusione. Pertanto essa può arrestarsi in un punto triplo del tipo rappresentato nella fig. 30 del § 97 (il punto *A* nella fig. 39). Nella fig. 39 che rappresenta la forma possibile del diagram-

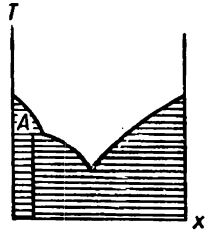

Fig. 39

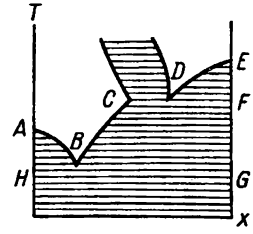

Fig. 40

ma di stato per questo caso, è facile vedere in quali fasi avviene la separazione nei diversi punti della zona tratteggiata.

8. Nello stato solido le componenti non si mescolano affatto, e in quello liquido si mescolano non in tutte le proporzioni. In questo caso, esistono due punti tripli in cui si trovano in equilibrio il liquido con le due sostanze solide pure (il punto *B* della fig. 40) e una delle sostanze pure con le due fasi mescolate liquide di diverse concentrazioni (il punto *D*). Le zone non tratteggiate sopra *ABC* e sopra *DE* rappresentano gli stati liquidi con diverse concentrazioni; la zona tratteggiata sopra *CD* è la zona di separazione in due fasi liquide; la zona *DEF* corrisponde alla separazione in liquido e in una delle sostanze solide pure, ecc.

§ 99. *Intersezione delle curve singolari della superficie di equilibrio*

Le curve di quattro tipi studiate al § 97 (critiche, a tre fasi, di uguali concentrazioni e di sostanza pura) si trovano tutte su una stessa superficie (superficie di equilibrio). Pertanto, in generale, esse si intersecano le une con le altre. Diamo alcune proprietà dei punti di intersezione di queste curve.

Si può mostrare che due curve critiche non possono intersecarsi. Non è possibile neanche l'intersezione di due curve di uguali concentrazioni. Non ci soffermiamo qui sulla dimostrazione di queste affermazioni.

Elenchiamo ora (sempre senza dimostrazione) le proprietà degli altri punti di intersezione. Tutte queste proprietà derivano quasi

immediatamente dalle proprietà generali delle curve di equilibrio studiate al § 97. Rappresenteremo nelle figure le proiezioni delle curve intersecantisi sul piano P, T (vedi § 97). È ovvio che la loro forma è arbitraria. La linea punteggiata corrisponde sempre alla curva critica, la linea continua alla curva di equilibrio delle fasi della sostanza pura, la linea tratteggiata alla curva di uguali concentrazioni e, infine, la linea a trattini e puntini alla curva a tre fasi. Le notazioni letterali hanno lo stesso significato che nelle figure 24-27 del § 97.

La curva critica e la curva di sostanza pura (fig. 41,*a*) si arrestano nel loro punto di intersezione. Lo stesso avviene con la curva critica e la curva a tre fasi intersecantisi (fig. 41,*b*). Quando si intersecano

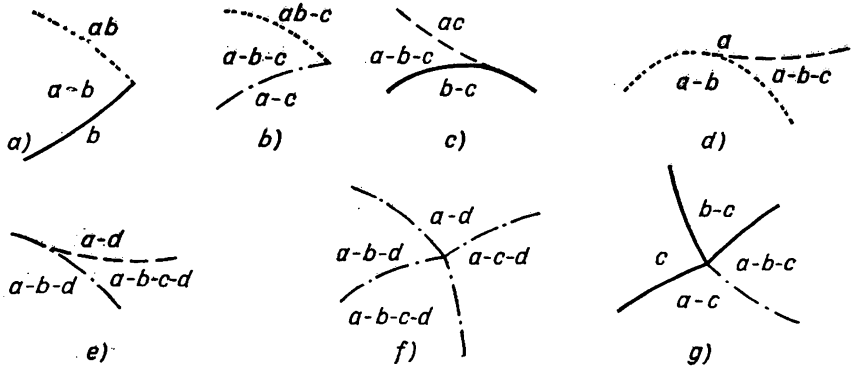

Fig. 41

la curva di sostanza pura e la curva di uguali concentrazioni, si arresta soltanto questa ultima (fig. 41,*c*). In questo caso, le due curve sono tangenti nel punto di intersezione. Lo stesso si verifica nel punto di intersezione della curva di uguali concentrazioni con la curva critica (fig. 41,*d*) e con la curva a tre fasi (fig. 41,*e*). In questi due casi la curva di uguali concentrazioni si arresta nel punto di intersezione in cui le due curve sono tangenti.

Il punto di intersezione della curva a tre fasi (fig. 41,*f*) è il punto quadruplo, cioè il punto di equilibrio mutuo delle quattro fasi. Al punto di intersezione convergono quattro curve a tre fasi corrispondenti all'equilibrio fra ciascuna delle quattro fasi a tre a tre.

Infine, il punto di intersezione della curva di sostanza pura con la curva a tre fasi (fig. 41,*g*) deve essere, evidentemente, il punto

di intersezione della curva a tre fasi contemporaneamente con tutte e tre le curve di equilibrio delle fasi di sostanza pura (corrispondenti all'equilibrio fra ogni due delle tre fasi di sostanza pura).

§ 100. *Gas e liquido*

Consideriamo ora in dettaglio l'equilibrio delle fasi liquide e gassose composte di due componenti.

A temperature sufficientemente alte (quando T è grande rispetto all'energia di interazione media fra le molecole) tutte le sostanze si mescolano in proporzioni arbitrarie. Poiché, d'altra parte, a queste temperature la sostanza è gassosa, si può dire che tutte le sostanze nella fase gassosa si mescolano in proporzioni arbitrarie (in presenza però delle curve critiche, quando la differenza fra il liquido e il gas diventa convenzionale in un certo senso, diventa convenzionale anche questa formulazione).

Nello stato liquido, invece, alcune sostanze si mescolano in proporzioni arbitrarie, e le altre non in tutte le proporzioni (liquidi con miscibilità limitata).

Nel primo caso in cui le componenti si mescolano in proporzioni arbitrarie in entrambe le fasi, i diagrammi di stato non hanno punti tripli, poiché il sistema non può avere piú di due fasi (tutti gli stati liquidi sono una sola fase, lo stesso si riferisce agli stati gassosi). Consideriamo la proiezione delle curve singolari della superficie di equilibrio sul piano P, T. Abbiamo due curve di equilibrio delle fasi di sostanza pura (cioè per le concentrazioni nelle due fasi $x = 0$ o $x = 1$). Una di queste curve si trova essa stessa nel piano P, T, mentre l'altra in un piano parallelo, cosicché la sua proiezione è identica a se stessa. Ciascuna di queste curve si arresta in un certo punto che è il punto critico per le fasi della sostanza pura corrispondente. In questi punti inizia e si arresta la curva critica (nel punto di intersezione della curva critica con la curva di sostanza pura si arrestano tutte e due; vedi § 99). Quindi, la proiezione di tutte queste curve sul piano P, T ha la forma rappresentata nella fig. 42 (le notazioni sono le stesse che nei §§ 97, 99). Le lettere d e g hanno lo stesso significato che le lettere a, b, c nelle figure dei §§ 97, 99; d è il gas, e g il liquido; sulle zone d e g si proiettano gli stati gassosi e liquidi, sulla zona d-g sia gli uni che gli altri, nonché gli stati in cui avviene la separazione in liquido e in gas; sopra la curva critica la distinzione fra liquido e gas non esiste.

Se inoltre esiste ancora la curva di uguali concentrazioni la proiezione sul piano P, T ha la forma rappresentata nella fig. 43. La proiezione delle curve di uguali concentrazioni si trova sopra la linea che congiunge l'origine O con B (come nella fig. 43) o sotto OC, ma non fra di esse. Solo i punti A, B, C sono punti di intersezione delle diverse curve. Il punto D non corrisponde all'intersezione ef-

fettiva della curva di sostanza pura con la curva critica ed esiste soltanto sulla proiezione. Le lettere g_1 e g_2 nella figura corrispondono alle fasi liquide di diverse concentrazioni. Sopra la curva di uguali concentrazioni esiste la sola fase liquida[1]).

Tutte queste proprietà delle proiezioni delle curve singolari sul piano P, T diventano evidenti considerando i diagrammi di stato corrispondenti alle sezioni della superficie di equilibrio con i piani delle diverse temperature (o delle pressioni). Cosí, le sezioni corrispondenti alle pressioni sino alla pressione nel punto B e a quelle fra i punti A e B nella fig. 42 danno i diagrammi di stato rappresentati, rispettivamente, nelle figure 31 e 33. Nella fig. 44 sono rappresentate le sezioni per una serie di temperature successive della

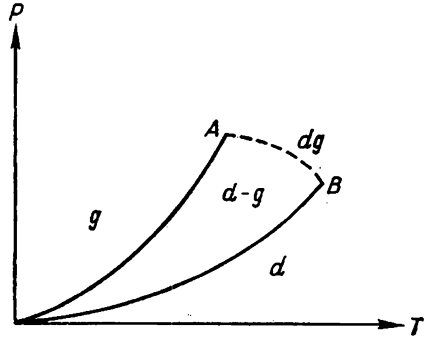

Fig. 42

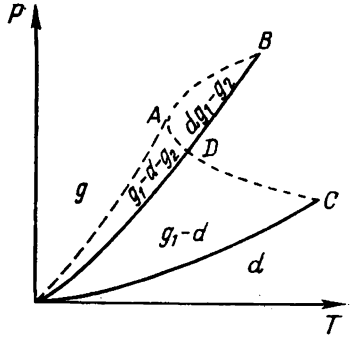

Fig. 43

fig. 43 (T_A, T_B, T_C sono le temperature corrispondenti ai punti A, B, C): la zona di separazione in due fasi si « rompe » nel punto di uguali concentrazioni e come risultato si formano due punti critici; dapprima una e poi l'altra delle zone tratteggiate scompaiono a poco a poco contraendosi in un punto sull'asse delle ordinate. Nella fig. 45 sono rappresentate per questo stesso caso le sezioni per una serie di pressioni successive.

Se nello stato liquido le due componenti si mescolano in modo limitato, esiste allora la curva a tre fasi. Questa curva si arresta in un determinato punto intersecandosi con la curva critica che esce da questo punto. Nelle figure 46 e 47 sono rappresentati due tipi assai diversi di diagrammi (delle proiezioni di P e di T) che si possono verificare in questo caso. Essi differiscono per il fatto che nella

---

[1]) Siccome non ci interessiamo alle fasi solide, su tutti i diagrammi P, T tracciamo convenzionalmente le curve uscenti dall'origine delle coordinate come se la solidificazione non si producesse.

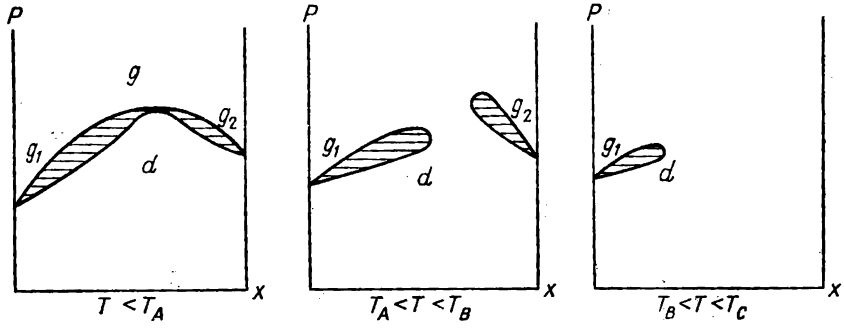

Fig. 44

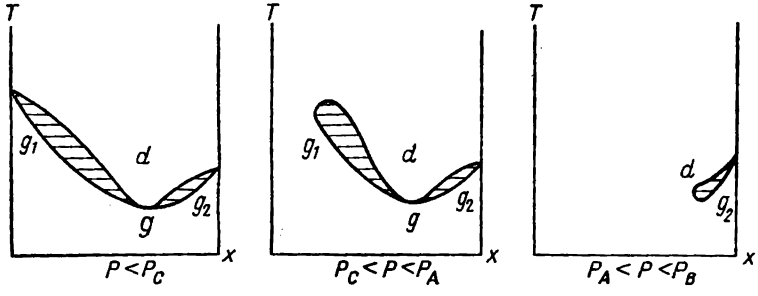

Fig. 45

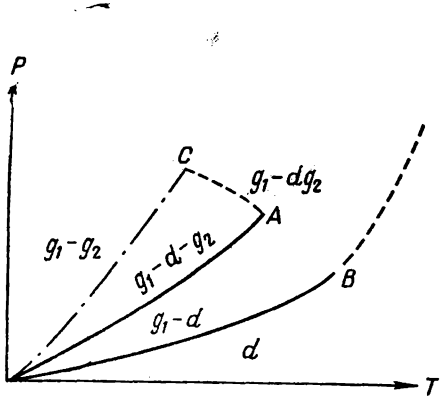

Fig. 46

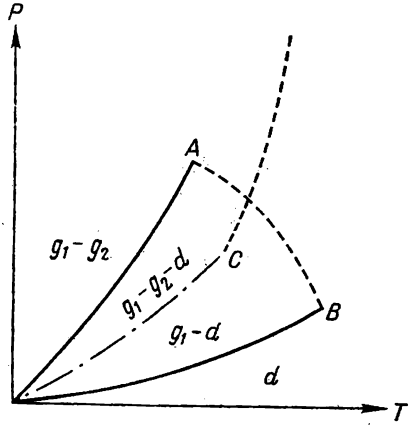

Fig. 47

fig. 46 la proiezione della curva a tre fasi passa sopra le due curve di sostanze pure, e nella fig. 47 passa fra di esse (la curva a tre fasi non può passare sotto le due curve di sostanze pure, poiché nello stato gassoso le due componenti si mescolano in proporzioni arbitrarie). Nei due casi esistono due curve critiche, una delle quali va verso le pressioni elevate.

Nelle figure 48 e 49 è rappresentata una serie di sezioni successive con i piani P, x e T, x per il caso rappresentato nella fig. 46.

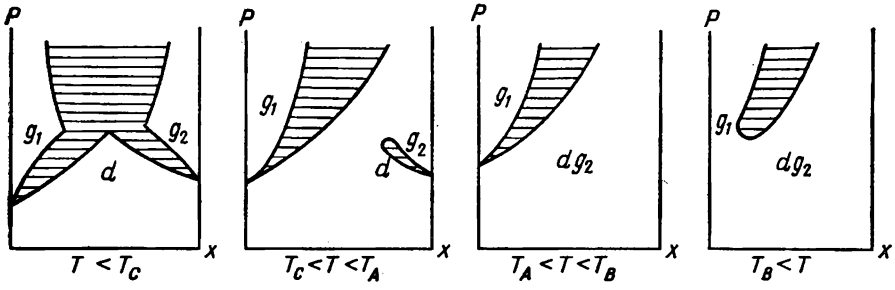

Fig. 48

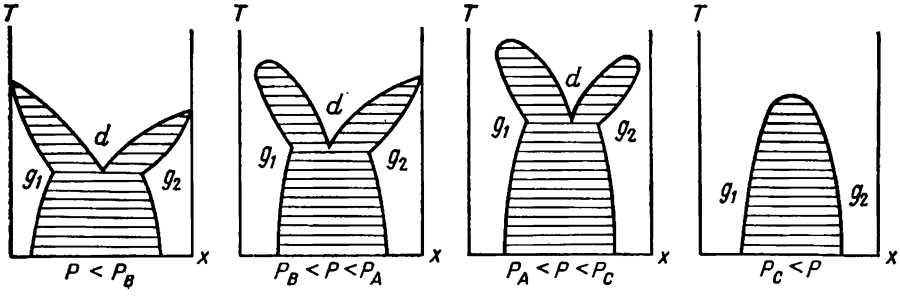

Fig. 49

Per concludere, sottolineiamo che gli esempi di diagrammi P, T studiati in questo paragrafo sono soltanto i piú tipici per l'equilibrio delle fasi liquide e gassose, ma non esauriscono affatto tutti gli altri casi possibili.

Capitolo X

REAZIONI CHIMICHE

§ 101. *Condizione di equilibrio chimico*

Una reazione chimica che avviene in una miscela di sostanze reagenti conduce alla fine all'istituirsi di uno stato di equilibrio in cui la quantità di ciascuna sostanza reagente non cambia piú. Questo caso di equilibrio termodinamico è detto *equilibrio chimico.* Ogni reazione chimica procede, in generale, nei due versi; prima che sia stabilito l'equilibrio, uno dei versi domina sull'altro, e nell'equilibrio le due reazioni opposte procedono a velocità tali che il numero di particelle di ciascuna sostanza reagente resta invariato. La termodinamica applicata alle reazioni chimiche ha come oggetto di studio soltanto l'equilibrio chimico, ma non il processo stesso della reazione che conduce a questo equilibrio.

È importante che lo stato di equilibrio chimico non dipende dal modo (dalle condizioni) in cui la reazione è avvenuta[1]); esso dipende soltanto dalle condizioni in cui si trova allo stato di equilibrio la miscela delle sostanze reagenti. Pertanto, nel dedurre le condizioni dell'equilibrio chimico, si possono avanzare delle ipotesi qualsiasi sul modo in cui è avvenuta la reazione.

Prima di tutto conveniamo in che modo scriveremo la reazione. Come è noto, le reazioni chimiche si scrivono in forma di uguaglianze simboliche nel seguente modo (raggruppando tutti i termini in un solo membro):

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \qquad (101,1)$$

dove A_i sono i simboli chimici delle sostanze reagenti, e i coefficienti ν_i degli interi positivi o negativi. Per esempio, per la reazione $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ oppure $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$ i coefficienti sono $\nu_{H_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{H_2O} = -2$.

Supponiamo che la reazione sia avvenuta a temperatura e pressione costanti. In tali processi il potenziale termodinamico del sistema tende a un minimo. Nell'equilibrio, il potenziale Φ deve quindi

[1]) In particolare, esso non dipende dal fatto che la reazione sia avvenuta in presenza di catalizzatore o senza.

avere il valore piú piccolo possibile (per assegnati P e T). Indichiamo con N_1, N_2, ... i numeri di particelle delle diverse sostanze reagenti. La condizione necessaria perché Φ abbia un minimo si può allora scrivere in forma di uguaglianza a zero della derivata totale di Φ (per assegnati P e T) rispetto a uno dei numeri N_i, per esempio rispetto a N_1,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_1}+\frac{\partial\Phi}{\partial N_2}\frac{dN_2}{dN_1}+\frac{\partial\Phi}{\partial N_3}\frac{dN_3}{dN_1}+\ldots=0.$$

Le variazioni dei numeri N_i durante la reazione sono mutuamente legate dall'equazione della reazione: è chiaro che se N_1 varia di ν_1, ciascuno degli altri numeri N_i varierà di ν_i. In altre parole, si può scrivere $dN_i = \nu_i dN_1/\nu_1$, ossia $dN_i/dN_1 = \nu_i/\nu_1$. Si può quindi riscrivere l'uguaglianza precedente nella forma

$$\sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\frac{\nu_i}{\nu_1}=0.$$

Infine, sostituendo $\frac{\partial\Phi}{\partial N_i} = \mu_i$, otteniamo

$$\sum_i \nu_i\mu_i = 0. \qquad (101,2)$$

Questa è la condizione richiesta di equilibrio chimico. Per scriverla, occorre sostituire nell'equazione della reazione chimica i simboli A_i con i potenziali chimici corrispondenti μ_i. Nei casi in cui nella miscela sono possibili piú reazioni diverse, la condizione di equilibrio sarà un sistema di piú equazioni della forma (101,2). Ciascuna delle equazioni si scrive nel modo indicato in base alle equazioni di ciascuna delle reazioni possibili.

È da notare che la condizione (101,2) conserva la sua forma anche nei casi in cui le sostanze reagenti sono distribuite in forma di soluti nelle due diverse fasi a contatto. Questo è dovuto al fatto che, nell'equilibrio, i potenziali chimici di ciascuna sostanza nelle due fasi sono uguali in virtú della condizione di equilibrio delle fasi.

§ 102. *Legge di azione di massa*

Applichiamo la condizione generale di equilibrio chimico ottenuta al paragrafo precedente alle reazioni in una miscela gassosa, supponendo che il gas si possa considerare come perfetto.

Il potenziale chimico di ciascuno dei gas che entrano nella miscela è (vedi § 93)

$$\mu_i = T\ln P_i + \chi_i(T), \qquad (102,1)$$

dove P_i è la pressione parziale dell'i-esimo gas della miscela; $P_i = c_i P$. P è qui la pressione totale della miscela, e $c_i = N_i/N$ la concentrazione del gas dato che determiniamo come il rapporto fra il numero N_i di molecole del gas dato e il numero totale $N = \sum N_i$ di molecole della miscela.

Ora è facile scrivere la condizione di equilibrio chimico per le reazioni in una miscela gassosa. Sostituendo la (102,1) nella (101,2), otteniamo

$$\sum_i \nu_i \mu_i = T \sum_i \nu_i \ln P_{0i} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0,$$

dove P_{0i} sono le pressioni parziali dei gas nell'equilibrio chimico. Introducendo la notazione

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Sigma \nu_i \chi_i}{T}}, \tag{102,2}$$

di qui otteniamo

$$\prod_i P_{0i}^{\nu_i} = K_p(T). \tag{102,3}$$

Si può sostituire P_{0i} con Pc_{0i}, dove c_{0i} è la concentrazione dei gas nell'equilibrio chimico; otteniamo allora

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = P^{-\Sigma \nu_i} K_p(T) \equiv K_c(P, T). \tag{102,4}$$

La grandezza che figura nel secondo membro dell'uguaglianza (102,3) o (102,4) è una funzione soltanto della temperatura e della pressione e non dipende dalla quantità iniziale dei gas reagenti; questa grandezza si chiama *costante dell'equilibrio chimico*, e la legge espressa dalle formule (102,3) e (102,4) è la *legge d'azione di massa*.

La relazione fra la costante di equilibrio della reazione gassosa e la pressione è completamente determinata dal fattore $P^{-\Sigma \nu_i}$ a secondo membro dell'uguaglianza (102,4) (se, invece, le quantità di sostanze reagenti sono espresse dalle loro pressioni parziali, la costante di equilibrio non dipende dalla pressione). Per stabilirne la dipendenza dalla temperatura, occorrono altre ipotesi sulle proprietà dei gas.

Per esempio, se i gas hanno dei calori specifici costanti, allora dal confronto dell'espressione (102,1) con la formula (43.3) per il potenziale termodinamico di un tale gas risulta che le funzioni $\chi_i(T)$ assumono la forma

$$\chi_i(T) = \varepsilon_{0i} - c_{pi} T \ln T - T\zeta_i, \tag{102,5}$$

dove c_{pi} è il calore specifico, e ζ_i la costante chimica del gas. Sostituendo questa espressione nella (102,2), otteniamo la seguente formula della costante di equilibrio:

$$K_p(T) = e^{\Sigma \nu_i \zeta_i} T^{\Sigma c_{pi} \nu_i} e^{-\Sigma \nu_i e_{0i}/T}. \qquad (102,6)$$

Essa dipende dalla temperatura essenzialmente secondo una legge esponenziale.

La legge d'azione di massa è valida anche per le reazioni fra i soluti se si può considerare debole la soluzione. Infatti, il potenziale chimico di ciascun soluto ha la forma

$$\mu_i = T \ln c_i + \psi_i (P, T). \qquad (102,7)$$

La concentrazione c_i è determinata qui come il rapporto fra il numero di particelle del soluto dato e il numero di particelle del solvente ($c_i = n_i/N$). Sostituendo la (102,7) nella condizione di equilibrio (101,2), otteniamo allo stesso modo

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = K(P, T), \qquad (102,8)$$

dove la costante di equilibrio

$$K(P, T) = \exp\left(-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{T}\right) \qquad (102,9)$$

A differenza delle reazioni gassose, la relazione fra la costante di equilibrio e la pressione resta qui indeterminata.

Se, oltre ai gas o ai soluti, nella reazione entrano altre sostanze che si trovano nella fase condensata pura (cioè non mescolata con altre sostanze), per esempio solidi puri, allora la condizione di equilibrio riconduce alla legge d'azione di massa. Ma in questo caso, dato che il potenziale chimico delle fasi pure dipende soltanto dalla pressione e dalla temperatura, a primo membro dell'equazione esprimente questa legge non figureranno le quantità delle fasi pure, cioè occorre scrivere il prodotto delle concentrazioni dei gas (o dei soluti) in modo tale come se i solidi non esistessero. La presenza di questi ultimi incide solo sulla dipendenza della costante di equilibrio dalla pressione e dalla temperatura.

Se alla reazione partecipano soltanto i gas e i solidi, allora, poiché la pressione dei gas è relativamente piccola, si può considerare il potenziale chimico dei solidi non dipendente dalla pressione, e la dipendenza della costante di equilibrio dalla pressione resta la stessa che nella (102,4). È ovvio che la somma $\Sigma \nu_i$ dell'esponente deve rappresentare la somma dei coefficienti nell'equazione della reazione soltanto per le sostanze gassose.

Infine, la legge d'azione di massa è valida anche per reazioni nelle soluzioni deboli in cui partecipa, accanto ai soluti, anche il

solvente. Infatti, sostituendo nella condizione di equilibrio chimico, nel potenziale chimico del solvente si possono omettere termini piccoli contenenti la concentrazione, dopo di che il potenziale si riduce a una grandezza dipendente soltanto dalla temperatura e dalla pressione. Pertanto otterremo di nuovo l'equazione della legge d'azione di massa e nel suo primo membro figureranno di nuovo soltanto le concentrazioni dei soluti reagenti, ma non del solvente.

PROBLEMI

1. Trovare il grado di dissociazione di un gas biatomico a temperature alte; la molecola del gas è composta di atomi identici e nello stato fondamentale non ha né spin né momento orbitale.

Soluzione. Si tratta di una reazione della forma $A_2 = 2A$. Indicheremo (in questo e negli altri problemi) con gli indici 1 e 2 le grandezze che si riferiscono, rispettivamente, alle componenti atomica (A) e molecolare (A_2) della miscela. Introduciamo il grado di dissociazione come il rapporto $\alpha = N_1/2N_0$ fra il numero di molecole dissociate $N_1/2$ e il numero totale di molecole $N_0 = N_2 + N_1/2$ (che sarebbe in un gas non dissociativo). In base alla legge d'azione di massa (102,3) abbiamo

$$\frac{P_2}{P_1^2} = \frac{N_2(N_1+N_2)}{PN_1^2} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 P} = K_P(T), \tag{1}$$

da cui

$$\alpha = [1+4PK_P(T)]^{-1/2}.$$

La costante di equilibrio K_P si ottiene sostituendo nella (102,6) i valori dei calori specifici: $c_{p1} = 5/2$, $c_{p2} = 9/2$, e costanti chimiche

$$\zeta_1 = \ln\left[g_1\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right], \qquad \zeta_2 = \ln\left[\frac{I}{\hbar^6\omega}\left(\frac{m}{\pi}\right)^{3/2}\right]$$

(vedi le (45,4), (46,4) e (49,8)), dove m è la massa dell'atomo A, g_1 il peso statistico dello stato fondamentale dell'atomo A (a temperature sufficientemente alte si ha $g_1 = (2S+1)(2L+1)$, dove S, L sono lo spin e il momento orbitale dell'atomo [1])). Come risultato troviamo

$$K_P(T) = \frac{8I\pi^{3/2}}{g_1^2\omega m^{3/2}T^{1/2}}\, e^{\varepsilon_0/T}, \tag{2}$$

dove $\varepsilon_0 = 2\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02}$ è l'energia della dissociazione della molecola.

2. Determinare il calore specifico dello stesso gas biatomico dissociativo.

Soluzione. Calcoliamo l'entropia del gas come la somma

$$S = N_1\left(c_{p1} + \frac{\varepsilon_{01}-\mu_1}{T}\right) + N_2\left(c_{p2} + \frac{\varepsilon_{02}-\mu_2}{T}\right) =$$

$$= N_1\left(c_{p1} + \frac{\varepsilon_{01}}{T}\right) + N_2\left(c_{p2} + \frac{\varepsilon_{02}}{T}\right) - (N_1+2N_2)\frac{\mu_1}{T}$$

(l'entropia di ciascuna componente è espressa mediante il suo potenziale chimico in base alle (43,6) e (43,3), dopo di che è stata utilizzata l'equazione del-

[1]) Vedi la nota alla pag. 346.

l'equilibrio $\mu_2 = 2\mu_1$). Esprimendo N_1 e N_2 mediante N_0 e α, scrivendo il potenziale chimico nella forma

$$\mu_1 = \varepsilon_{01} + T \ln P_1 - c_{p1} T \ln T - \zeta_1 T, \qquad P_1 = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

e sostituendo i valori di c_{p1} e c_{p2}, otteniamo

$$S = N_0 \left[-\frac{1-\alpha}{T} \varepsilon_0 + 5 \ln T + \frac{\alpha}{2} - 2 \ln \frac{\alpha}{1+\alpha} + \text{costante} \right]. \tag{3}$$

dove è stata introdotta di nuovo l'energia della dissociazione ε_0 e la costante non dipende dalla temperatura e non incide sul calore specifico richiesto $C_p = T\,(\partial S/\partial T)_P$. Partendo dalla (1), calcoliamo la derivata

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P = -\frac{(1-\alpha^2)\,\alpha}{2} \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{(1-\alpha^2)\,\alpha}{2T} \left(\frac{\varepsilon_0}{T} + \frac{1}{2}\right)$$

(K_P è preso dalla (2)). Derivando ora l'entropia (3), otteniamo finalmente

$$C_p = \frac{N_0}{2} \left[9 + \alpha + \alpha (1-\alpha^2) \left(\frac{\varepsilon_0}{T} + \frac{1}{2} \right)^2 \right].$$

3. Determinare la relazione che esiste fra la concentrazione dell'idrogeno dissolventesi nel metallo in forma di atomi H e la pressione del gas H_2 sopra il metallo.

Soluzione. Considerando il processo come la reazione chimica $H_2 = 2H$, scriviamo la condizione di equilibrio nella forma $\mu_{H_2} = 2\mu_H$; scriviamo μ_{H_2} come il potenziale chimico del gas perfetto: $\mu_{H_2} = T \ln P + \chi(T)$, e μ_H come il potenziale chimico del soluto nella soluzione: $\mu_H = T \ln c + \psi$. Tenendo conto che ψ dipende poco dalla pressione (cfr. § 90), troviamo che

$$c = \text{costante} \cdot \sqrt{P}.$$

§ 103. *Calore di reazione*

Una reazione chimica è accompagnata da assorbimento o da emanazione di calore. Nel primo caso, la reazione è detta *endotermica*, nel secondo caso, *esotermica*. È chiaro che se una reazione è esotermica, la reazione inversa è endotermica, e viceversa.

L'effetto termico della reazione dipende dalle condizioni in cui essa avviene. Pertanto occorre distinguere, per esempio, gli effetti termici della reazione che avviene a volume costante o a pressione costante (questa differenza è di solito relativamente piccola).

Come nel calcolo del calore di dissoluzione (§ 91), calcoleremo prima il lavoro massimo che può essere ottenuto a seguito della reazione chimica.

Chiameremo « reazione elementare » la reazione fra un insieme di molecole determinato dall'equazione della reazione e calcoliamo la variazione del potenziale termodinamico della miscela delle sostanze reagenti quando si produce un numero piccolo δn di reazioni

elementari; supponiamo allora che la reazione avvenga a temperatura e pressione costanti. Abbiamo

$$\delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i.$$

La variazione del numero di molecole dell'i-esima sostanza per δn reazioni elementari è pari, evidentemente, a $\delta N_i = -\nu_i \delta n$. Quindi,

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i. \qquad (103,1)$$

Come c'era da aspettarsi, nell'equilibrio, $\delta\Phi/\delta n$ si annulla.

La grandezza (103,1) rappresenta l'espressione generale del lavoro minimo che deve essere compiuto perché si producano δn reazioni elementari. Al tempo stesso, questo è anche il lavoro massimo che può essere ottenuto per mezzo dello stesso numero di reazioni avvenute nel verso opposto.

Supponiamo prima che la reazione si produca fra i gas. Utilizzando l'espressione (102,1) per μ_i, troviamo

$$\delta\Phi = -\delta n \left(T \sum_i \nu_i \ln P_i + \sum_i \nu_i \chi_i\right)$$

ossia, introducendo la costante di equilibrio,

$$\delta\Phi = T\,\delta n \left[-\sum \nu_i \ln P_i + \ln K_p\,(T)\right] =$$
$$= T\delta n \left[-\sum \nu_i \ln c_i + \ln K_c(P, T)\right]. \qquad (103,2)$$

Per le reazioni nelle soluzioni troviamo in modo analogo, mediante le (102,7) e (102,9),

$$\delta\Phi = T\,\delta n \left[-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K(P, T)\right]. \qquad (103,3)$$

Il segno della grandezza $\delta\Phi$ indica il verso in cui si svolge la reazione: poiché Φ tende a un minimo, allora per $\delta\Phi < 0$ la reazione avviene nel verso diretto (cioè « da sinistra a destra » nell'equazione della reazione chimica); se $\delta\Phi > 0$, ciò significa che nella miscela data la reazione si produce in realtà nel verso opposto. È da notare però che si può determinare il verso della reazione immediatamente dalla legge d'azione di massa: scriviamo per la miscela data il prodotto $\prod P_i^{\nu_i}$ e confrontiamo con il valore della costante di equilibrio della reazione in esame; se, per esempio, risulta che $\prod P_i^{\nu_i} > K_p$, questo significa che la reazione avverrà nel verso diretto affinché diminuiscano le pressioni parziali delle sostanze iniziali (che figurano nell'equazione della reazione con ν_i positivi) e aumentino le pressioni dei prodotti della reazione (per cui $\nu_i < 0$).

Si può determinare anche la quantità di calore assorbito (o emanato a seconda del segno) sempre per δn reazioni elementari. In accordo con la (91,4) questo calore δQ_p per le reazioni a temperatura e pressione costanti è pari a

$$\delta Q_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T} \right)_P .$$

Otteniamo per le reazioni fra i gas, sostituendo la (103,2),

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} . \qquad (103,4)$$

Analogamente per le soluzioni abbiamo

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial T} . \qquad (103,5)$$

Osserviamo che δQ_p è semplicemente proporzionale a δn e non dipende dai valori delle concentrazioni in un dato istante; pertanto queste formule sono applicabili anche per ogni δn non piccolo.

Se $Q_p > 0$, cioè se la reazione è endotermica, allora $\partial \ln K/\partial T < < 0$, vale a dire che la costante di equilibrio decresce al crescere della temperatura. Viceversa, per la reazione esotermica ($Q_p < 0$) la costante di equilibrio cresce al crescere della temperatura. D'altra parte, la crescita della costante di equilibrio significa che l'equilibrio chimico si sposta nel verso opposto della formazione delle sostanze iniziali (la reazione avviene « da destra a sinistra ») affinché aumenti il prodotto $\prod c_{0i}^{\nu_i}$. Viceversa, la diminuzione della costante di equilibrio significa che l'equilibrio si sposta nel verso della formazione dei prodotti della reazione. In altre parole, si può formulare la seguente regola: il riscaldamento sposta l'equilibrio nel verso del processo che avviene in modo endotermico, e il raffreddamento nel verso del processo esotermico. Questa regola è in pieno accordo con il principio di Le Chatelier.

Per le reazioni fra i gas presenta interesse anche l'effetto termico della reazione che si produce a volume costante (e temperatura costante). Questa grandezza δQ_v è legata semplicemente al calore δQ_p. Infatti, la quantità di calore assorbito in un processo a volume costante è pari alla variazione dell'energia del sistema, mentre δQ_p è pari alla variazione della funzione termica. Poiché $E = W - PV$, è chiaro che

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta (PV)$$

o, sostituendo $PV = T\Sigma N_i$ e $\delta N_i = -\nu_i \delta n$, abbiamo

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T \delta n \sum_i \nu_i . \qquad (103,6)$$

Infine, determiniamo la variazione del volume di una miscela di sostanze reagenti in seguito a una reazione che avviene a pressione (e temperatura) costante. Per i gas questo problema è banale:

$$\delta V = \frac{T}{P}\,\delta N = -\frac{T}{P}\,\delta n \sum_i \nu_i. \qquad (103,7)$$

In particolare, le reazioni che non cambiano il numero totale di particelle ($\Sigma\nu_i = 0$) procedono senza variazione del volume.

Per le reazioni che si producono nelle soluzioni deboli utilizziamo la formula $\delta V = \frac{\partial}{\partial P}\,\delta\Phi$ e, sostituendo la (103,3), otteniamo

$$\delta V = T\,\delta n\,\frac{\partial \ln K(P,\,T)}{\partial P}. \qquad (103,8)$$

Quindi, la variazione del volume nella reazione è legata alla dipendenza della costante di equilibrio dalla pressione. Analogamente a quanto detto sopra circa la dipendenza dalla temperatura, è facile concludere che l'aumento della pressione favorisce le reazioni che si accompagnano con una diminuzione del volume (cioè sposta nel verso corrispondente lo stato di equilibrio), e la diminuzione della pressione favorisce le reazioni che conducono a un aumento del volume, il che è sempre in accordo con il principio di Le Chatelier.

§ 104. *Equilibrio di ionizzazione*

A temperature sufficientemente alte le collisioni fra le particelle del gas possono condurre alla loro ionizzazione. La presenza di questa *ionizzazione termica* implica l'istituirsi dell'equilibrio in cui determinate parti del numero totale di particelle del gas si trovano in diversi livelli di ionizzazione. Consideriamo la ionizzazione termica di un gas monoatomico; questo caso presenta un interesse maggiore in quanto all'inizio della ionizzazione termica le combinazioni chimiche di solito sono già completamente dissociate.

Dal punto di vista termodinamico, l'equilibrio ionizzato è un caso particolare dell'equilibrio chimico, corrispondente alle « reazioni di ionizzazione » che si producono contemporaneamente e che si possono scrivere nella forma

$$A_0 = A_1 + e^-, \quad A_1 = A_2 + e^-, \ldots, \qquad (104,1)$$

dove il simbolo A_0 indica l'atomo neutro, A_1, A_2, ... sono gli atomi una, due volte ionizzati, e^- l'elettrone. Applicata a queste reazioni la legge d'azione di massa conduce al sistema di equazioni

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \quad (n = 1, 2, \ldots), \qquad (104,2)$$

dove c_0 è la concentrazione di atomi neutri, c_1, c_2, . . . la concentrazione degli ioni di diverse molteplicità, c la concentrazione degli elettroni (ciascuna di queste concentrazioni è determinata come il rapporto fra il numero di particelle di determinato tipo e il numero totale di particelle, compresi gli elettroni). A queste equazioni va aggiunta l'equazione esprimente la neutralità elettrica del gas in totale:

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots \tag{104,3}$$

Il sistema di equazioni (104,2-3) determina le concentrazioni dei diversi ioni nell'equilibrio ionizzato.

Si possono facilmente calcolare le costanti di equilibrio $K_p^{(n)}$. Tutti i gas partecipanti alle reazioni (gas di atomi neutri, di ioni, di elettroni) sono monoatomici e hanno i calori specifici costanti $c_p = 5/2$, e le loro costanti chimiche sono

$$\zeta = \ln\left[g\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right],$$

dove m è la massa della particella del dato gas, g il peso statistico del suo stato fondamentale; per gli elettroni $g = 2$, e per gli atomi e gli ioni $g = (2L + 1)(2S + 1)$ (L, S sono il momento orbitale e lo spin dell'atomo o dello ione)[1]. Sostituendo questi valori nella formula (102,6), otteniamo la seguente espressione delle costanti di equilibrio richieste:

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n}\left(\frac{2\pi}{m}\right)^{3/2}\frac{\hbar^3}{T^{5/2}}\exp\frac{I_n}{T} \tag{104,4}$$

(*M. Saha*, 1921), dove m è la massa dell'elettrone, e $I_n = \varepsilon_{0n} - \varepsilon_{0,n-1}$ l'energia dell'n-esima ionizzazione (l'n-esimo potenziale ionizzato) dell'atomo.

Il grado di ionizzazione multipla del gas diventa dell'ordine dell'unità quando a misura dell'aumento della temperatura la costante di equilibrio $K_c^{(n)} = PK_p^{(n)}$ diminuisce e raggiunge l'ordine di grandezza uno. È molto importante che, malgrado il carattere esponenziale della relazione fra la costante di equilibrio e la temperatura, questo avviene non per $T \sim I_n$, ma a temperature molto piú basse. Questo è dovuto al fatto che il coefficiente del fattore esponenziale (I_n/T) è piccolo; infatti, la grandezza

$$\frac{P}{T}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} = \frac{N}{V}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}$$

---

[1]) Per le ragioni sotto citate, si può supporre che anche in un gas sostanzialmente ionizzato tutti gli atomi e gli ioni si trovino nello stato fondamentale.

Se lo stato fondamentale degli atomi (o degli ioni) ha una struttura fine, supponiamo allora che T sia grande rispetto agli intervalli di questa struttura.

è in generale molto piccola: per $T \sim I$ essa è dell'ordine di grandezza del rapporto fra il volume atomico e il volume V/N che si riferisce nel gas a un atomo.

Quindi, il gas sarà sostanzialmente ionizzato già a temperature piccole rispetto all'energia di ionizzazione. Allo stesso tempo il numero di atomi eccitati nel gas sarà assai piccolo, poiché l'energia di eccitazione dell'atomo è, in generale, dello stesso ordine di grandezza dell'energia di ionizzazione. Quando T è confrontata con l'energia di ionizzazione, il gas è già praticamente ionizzato completamente. A temperature dell'ordine di grandezza dell'energia di distacco dell'ultimo elettrone dell'atomo il gas si può ritenere composto solo di elettroni e di nuclei nudi.

L'energia I_1 di distacco del primo elettrone è di solito sensibilmente minore delle energie successive I_n; pertanto esiste un intervallo di temperature tale in cui si può supporre che, accanto ad atomi neutri, ci siano nel gas degli ioni carichi una volta. Introducendo il *grado di ionizzazione* del gas α come il rapporto fra il numero di atomi ionizzati e il numero totale di atomi, avremo

$$c = c_1 = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

e l'equazione (104,2) darà $(1 - \alpha^2)/\alpha^2 = PK_p^{(1)}$, da cui

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1+PK_p^{(1)}}}, \tag{104,5}$$

il che determina completamente la dipendenza del grado di ionizzazione dalla pressione e dalla temperatura (nell'intervallo considerato di temperature).

§ 105. *Equilibrio rispetto alla formazione di coppie*

A temperature estremamente alte, comparabili con l'energia di quiete dell'elettrone mc^2 [1]), le collisioni fra le particelle nella sostanza si possono accompagnare alla formazione di coppie elettroniche (di elettroni e positroni); come risultato, il numero stesso di particelle diventa una grandezza non assegnata, ma determinata dalle condizioni di equilibrio termico.

La formazione di coppie (e la loro annichilazione) può essere considerata dal punto di vista termodinamico come una « reazione chimica »: $e^+ + e^- = \gamma$, dove i simboli e^+ ed e^- sono il positrone e l'elettrone, e il simbolo γ indica uno o piú fotoni. Il potenziale chimico del gas di fotoni è pari a zero (§ 63). Pertanto la condizione di

---

[1]) L'energia $mc^2 = 0{,}51 \cdot 10^6$ eV, cosicché la temperatura $mc^2/k = 6 \cdot 10^9$ gradi.

equilibrio relativamente alla formazione di coppie avrà la forma

$$\mu^- + \mu^+ = 0, \tag{105,1}$$

dove μ^- e μ^+ sono i potenziali chimici dei gas di elettroni e di positroni. Sottolineiamo che con μ si intende qui l'espressione relativistica del potenziale chimico che include l'energia di quiete delle particelle (cfr. § 27) partecipante in modo sostanziale al processo di formazione di coppie.

Già alle temperature $T \sim mc^2$ il numero di coppie elettroniche formate (per unità di volume) è molto grande rispetto alla densità atomica elettronica (vedi la nota alla pag. 348). Pertanto si può ritenere con una precisione sufficiente che il numero degli elettroni è pari a quello dei positroni. Allora $\mu^- = \mu^+$, e la condizione (105,1) dà $\mu^- = \mu^+ = 0$, vale a dire che nell'equilibrio i potenziali chimici degli elettroni e dei positroni devono essere uguali a zero.

Gli elettroni e i positroni sono regolati dalla statistica di Fermi; pertanto il loro numero si ottiene integrando la distribuzione (56,3) con $\mu = 0$:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{\varepsilon/T}+1}, \tag{105,2}$$

dove ε è dato dall'espressione relativistica $\varepsilon = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$.

Per $T \ll mc^2$ questo numero è esponenzialmente piccolo $[\sim \exp(-mc^2/T)]$. In caso contrario, $T \gg mc^2$, si può porre $\varepsilon = cp$, e la formula (105,2) dà

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x+1}.$$

L'integrale che figura in questa espressione si esprime mediante la funzione ζ (vedi la nota alla pag. 194) e si ottiene[1])

$$N^+ = N^- = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V = 0{,}183\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V. \tag{105,3}$$

Troviamo allo stesso modo l'energia dei gas di positroni e di elettroni

$$E^+ = E^- = \frac{VT}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x+1} = \frac{7\pi^2T^4}{120\,(\hbar c)^3} V. \tag{105,4}$$

Questa grandezza costituisce i 7/8 dell'energia dell'irraggiamento nero nello stesso volume.

[1]) Per $T \sim mc^2$ il volume riferito a una coppia formata è $\sim (\hbar/mc)^3$, cioè il cubo della lunghezza Compton. Questo volume è molto piccolo rispetto alle dimensioni atomiche (per esempio, rispetto al cubo del raggio di Bohr $(\hbar^2/me^2)^3$).

PROBLEMA

Determinare la densità di equilibrio degli elettroni e dei positroni per $T \ll mc^2$.

Soluzione. Utilizzando l'espressione (46,1a) del potenziale chimico (alla quale va aggiunto mc^2), otteniamo

$$n^+n^- = 4\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 \exp\left(-\frac{2mc^2}{T}\right),$$

dove $n^- = N^-/V$, $n^+ = N^+/V$ sono le densità degli elettroni e dei positroni. Se n_0 è la densità iniziale degli elettroni (in assenza di formazione di coppie), allora $n^- = n^+ + n_0$ e otteniamo

$$n^+ = n^- - n_0 = -\frac{n_0}{2} + \left[\frac{n_0^2}{4} + \frac{1}{2\pi^3}\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^6 \left(\frac{T}{mc^2}\right)^3 \exp\left(-\frac{2mc^2}{T}\right)\right]^{1/2}.$$

DALLA PREFAZIONE ALLE PRIME EDIZIONI RUSSE 13

Nell'esporre i fondamenti della statistica classica consideriamo sin dall'inizio la distribuzione statistica per piccole parti dei sistemi (sottosistemi) e non per sistemi isolati in blocco. Un tale metodo corrisponde esattamente ai problemi ed agli scopi fondamentali della statistica fisica e permette di evitare completamente l'ipotesi ergodica e altre che, in realtà, sono qui inessenziali.

Il gas perfetto è trattato dal punto di vista dei metodi generali come un caso particolare. Pertanto non esponiamo il metodo di Boltzmann in quanto tale. Di per sé, questo metodo non può essere giustificato separatamente: in particolare, è difficile giustificare l'introduzione delle probabilità a priori. Quanto all'espressione di Boltzmann per l'entropia di un gas perfetto, essa è ricavata dalle formule generali del metodo di Gibbs.

1937-1939

L. Landau, E. Lifšits

Capitolo XI

PROPRIETÀ DELLA MATERIA A DENSITÀ MOLTO ALTE

§ 106. *Equazione di stato della materia ad alte densità*

Lo studio delle proprietà della sostanza a densità estremamente alte presenta un interesse considerevole. Seguiamo qualitativamente la variazione di queste proprietà a misura dell'aumento progressivo della densità.

Quando il volume riferito a un atomo diventa minore delle dimensioni atomiche usuali, gli atomi perdono la loro individualità, cosicché la sostanza si trasforma in un plasma elettronico-nucleare fortemente compresso. Se la temperatura della sostanza non è troppo alta, la componente elettronica di questo plasma rappresenta un gas di Fermi degenere. Alla fine del § 57 è stata data una proprietà originale di un tale gas: esso diventa tanto piú perfetto quanto piú alta è la densità. Pertanto, quando la sostanza è sufficientemente compressa, il ruolo di interazione fra gli elettroni e i nuclei (e la loro interazione reciproca) diventa inessenziale, cosicché si possono utilizzare le formule di un gas perfetto di Fermi. In accordo con la condizione (57,9) questo si produce quando è soddisfatta la disuguaglianza

$$n_e \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 Z^2,$$

dove n_e è la densità del numero di elettroni, m_e la massa dell'elettrone, Z un certo numero atomico medio della sostanza. Di qui ricaviamo la seguente disuguaglianza per la densità totale della massa della sostanza:

$$\rho \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2 \sim 20 Z^2 \text{ g/cm}^3, \qquad (106,1)$$

dove m' è la massa riferita a un elettrone, cosicché si ha $\rho = n_e m'$[1]. Quanto al « gas nucleare », grazie alla grande massa del nucleo esso

---

[1]) In tutte le stime numeriche di questo paragrafo si suppone che il peso atomico medio della sostanza sia il doppio del suo numero atomico medio, cosicché m' è pari al doppio della massa del nucleone.

Indichiamo che la temperatura di degenerazione degli elettroni, corrispondente alla densità della sostanza $\rho \sim 20Z^2$ g/cm^3, è dell'ordine di $10^6 Z^{4/3}$ gradi.

può essere lontano dalla degenerazione, ma il suo contributo, per esempio, alla pressione della sostanza è comunque inessenziale rispetto alla pressione del gas di elettroni.

Quindi, le grandezze termodinamiche della sostanza nelle condizioni in esame sono definite dalle formule ricavate nel § 57 e applicate alla componente elettronica. In particolare, per la pressione abbiamo[1])

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{\rho}{m'}\right)^{5/3}. \qquad (106,2)$$

La condizione (106,1) per la densità dà per la pressione la disuguaglianza numerica $P \gg 5 \cdot 10^8 Z^{10/3}$ bar.

In queste formule il gas di elettroni è supposto non relativistico. Questo richiede che l'impulso limite di Fermi, p_F, sia piccolo rispetto a mc (vedi § 61), il che conduce alle disuguaglianze numeriche

$$\rho \ll 2 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3, \quad P \ll 10^{17} \text{ bar}.$$

Quando la densità e la pressione diventano comparabili ai valori indicati, il gas di elettroni diventa relativistico, e se sono soddisfatte le disuguaglianze inverse, ultrarelativistico. Nell'ultimo caso, l'equazione di stato della sostanza sarà data dalla formula (61,4) in base alla quale[2])

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\rho}{m'}\right)^{4/3}. \qquad (106,3)$$

Un aumento ulteriore della densità conduce a degli stati in cui risultano vantaggiose dal punto di vista termodinamico le reazioni nucleari che consistono nella « cattura » degli elettroni da parte dei nuclei (con emissione contemporanea di neutrino). In seguito a questa reazione la carica del nucleo diminuisce (restando inalterato il suo peso), il che, in generale, implica una diminuzione dell'energia di legame del nucleo, cioè una diminuzione del suo difetto di massa. Lo svantaggio energetico di un tale processo per densità sufficientemente grandi della sostanza è compensato largamente da una diminuzione dell'energia del gas di elettroni degenere a causa della diminuzione del numero di elettroni.

---

[1]) Numericamente questa formula dà

$$P = 1{,}0 \cdot 10^{13} (\rho/A')^{5/3} \text{ din/cm}^2 = 1{,}0 \cdot 10^7 (\rho/A')^{5/3} \text{ bar}, \qquad (106,2a)$$

dove $A' = m'/m_n$ è il peso atomico della sostanza riferito a un elettrone (m_n è la massa del nucleone); ρ è misurata in g/cm^3.

Delle correzioni alla formula (106,2) dovute all'interazione coulombiana tra le particelle si è parlato al § 80.

[2]) Con le stesse notazioni della (106,2a)

$$P = 1{,}2 \cdot 10^9 (\rho/A')^{4/3} \text{ bar}. \qquad (106,3a)$$

È facile scrivere le condizioni termodinamiche che determinano l'« equilibrio chimico » della suddetta reazione nucleare; scriviamola nella forma dell'uguaglianza simbolica

$$A_Z + e^- = A_{Z-1} + \nu,$$

dove A_Z è il nucleo di peso A e di carica Z; e^- l'elettrone, ν il neutrino. Il neutrino non è trattenuto dalla sostanza e abbandona il corpo; un tale processo deve condurre al raffreddamento continuo del corpo. Pertanto, in queste condizioni, ha senso il considerare l'equilibrio termico soltanto ammettendo la temperatura della sostanza uguale a zero. Il potenziale chimico del neutrino non deve allora entrare nell'equazione di equilibrio. Il potenziale chimico dei nuclei è determinato essenzialmente dalla loro energia interna che indicheremo con $-\varepsilon_{A,Z}$ (si è soliti chiamare energia di legame la grandezza positiva $\varepsilon_{A,Z}$). Infine, indichiamo con $\mu_e(n_e)$ il potenziale chimico del gas di elettroni in funzione della densità n_e del numero di particelle di questo gas. La condizione di equilibrio chimico si scrive allora nella forma $-\varepsilon_{A,Z} + \mu_e(n_e) = -\varepsilon_{A,Z-1}$, ossia, introducendo la notazione $\varepsilon_{A,Z} - \varepsilon_{A,Z-1} = \Delta$,

$$\mu_e(n_e) = \Delta.$$

Utilizzando la formula (61,2) per il potenziale chimico di un gas ultrarelativistico degenere, ne ricaviamo

$$n_e = \frac{\Delta^3}{3\pi^2 (c\hbar)^3}. \tag{106,4}$$

Quindi, la condizione di equilibrio conduce a un determinato valore costante della densità elettronica. Ciò vuol dire che a un aumentare progressivo della densità della sostanza la reazione nucleare considerata inizierà quando la densità elettronica raggiungerà il valore (106,4). Con una compressione ulteriore un numero sempre maggiore di nuclei catturerà un elettrone, cosicché il numero generale di elettroni diminuirà, ma la loro densità resterà invariata. Assieme alla densità elettronica sarà costante anche la pressione della sostanza che, come prima, è determinata soprattutto dalla pressione del gas di elettroni; e precisamente, la sostituzione della (106,4) nella (106,3) dà

$$P = \frac{\Delta^4}{12\pi^2 (\hbar c)^3}. \tag{106,5}$$

Questo si produrrà finché tutti i nuclei non cattureranno un elettrone ciascuno.

A densità e pressioni ancora maggiori continuerà la cattura ulteriore degli elettroni da parte dei nuclei, che sarà accompagnata dalla diminuzione ulteriore delle cariche dei nuclei. Alla fine, i nuclei contenenti troppi neutroni diventeranno instabili e decadranno.

Per la densità $\rho \sim 3 \cdot 10^{11}$ g/cm^3 (e la pressione $P \sim 10^{24}$ bar) i neutroni cominciano a prevalere in numero sugli elettroni, e per $\rho \sim \sim 10^{12}$ g/cm^3 cominciano già a dominare anche per la pressione da essi creata (*F. Hund*, 1936). Qui inizia il dominio di densità in cui la sostanza può di fatto essere considerata come gas di Fermi degenere di neutroni con una piccola mescolanza di elettroni e di nuclei diversi, la cui concentrazione è determinata dalle condizioni di equilibrio delle reazioni nucleari corrispondenti. L'equazione di stato della sostanza in questo dominio è

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_n^{8/3}} \rho^{5/3} = 5{,}5 \cdot 10^3 \rho^{5/3} \text{ bar}, \qquad (106{,}6)$$

dove m_n è la massa del neutrone.

Infine, per le densità $\rho \gg 6 \cdot 10^{15}$ g/cm^3 il gas degenere di neutroni diventa ultrarelativistico, e l'equazione di stato sarà definita dalla formula

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\rho}{m_n}\right)^{4/3} = 1{,}2 \cdot 10^9 \rho^{4/3} \text{ bar}. \qquad (106{,}7)$$

Tuttavia è da tener presente che per densità dell'ordine della densità della sostanza dei nuclei, le forze nucleari specifiche diventano importanti (interazione forte fra i nucleoni). In questo dominio dei valori della densità la formula (106,7) può avere solo un significato qualitativo. Lo stato attuale delle nostre conoscenze relative alle interazioni forti non ci permette di trarre delle conclusioni piú o meno esatte sullo stato della sostanza per densità che superano notevolmente la densità nucleare. Osserviamo soltanto che in questo dominio ci si deve aspettare la comparsa accanto ai neutroni anche di altre particelle. Poiché le particelle di ciascuna specie riempiono una loro serie di stati, la trasformazione dei neutroni in altre particelle può risultare vantaggiosa dal punto di vista termodinamico, data la diminuzione dell'energia limite della distribuzione di Fermi dei neutroni.

§ 107. *Equilibrio di grandi masse*

Consideriamo un corpo di massa molto grande le cui parti sono trattenute assieme dalle forze di attrazione gravitazionale. Conosciamo corpi reali di grande massa in forma di stelle che irraggiano incessantemente l'energia ma non si trovano affatto in stato di equilibrio termico. Tuttavia, lo studio di un corpo di grande massa in equilibrio presenta un interesse di principio. Trascureremo l'influenza della temperatura sull'equazione di stato, considereremo cioè il corpo a zero assoluto (corpo « freddo »). Poiché nelle condizioni reali la temperatura della superficie esterna è notevolmente

inferiore a quella interna, lo studio di un corpo con una temperatura costante diversa da zero è comunque privo di significato fisico.

Supporremo poi che il corpo non sia rotante; allora, nell'equilibrio, esso avrà una forma sferica e la distribuzione delle densità sarà a simmetria centrale.

La distribuzione di equilibrio delle densità del corpo (e delle altre grandezze termodinamiche) sarà determinata dalle seguenti equazioni. Il potenziale gravitazionale di Newton φ verifica l'equazione differenziale.

$$\Delta\varphi = 4\pi G\rho,$$

dove ρ è la densità della sostanza, G la costante gravitazionale di Newton; abbiamo nel caso a simmetria centrale

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right) = 4\pi G\rho. \tag{107,1}$$

Inoltre, nell'equilibrio termico deve essere soddisfatta la condizione (25,2); nel campo gravitazionale l'energia potenziale della particella di massa m' è $m'\varphi$, cosicché abbiamo

$$\mu + m'\varphi = \text{costante}, \tag{107,2}$$

dove m' è la massa di una particella del corpo, l'indice zero del potenziale chimico della sostanza in assenza di campo è omesso, per brevità. Esprimendo φ in funzione di μ dalla (107,2) e sostituendo nell'equazione (107,1), possiamo scrivere questa ultima nella forma

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -4\pi m' G\rho. \tag{107,3}$$

Quando la massa del corpo gravitante aumenta, è naturale che aumenta anche la sua densità media (questo fatto sarà confermato dai calcoli che saranno compiuti piú avanti). Pertanto, quando la massa totale M è sufficientemente grande, si può, in accordo con quanto esposto al paragrafo precedente, considerare la sostanza del corpo come gas di Fermi degenere di elettroni, prima non relativistico e poi, per masse ancora piú grandi, relativistico.

Il potenziale chimico di un gas degenere di elettroni non relativistico è legato alla densità ρ del corpo dall'uguaglianza

$$\mu = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2}\frac{\hbar^2}{m_e m'^{2/3}}\rho^{2/3} \tag{107,4}$$

(la formula (57,3) nella quale è sostituita $\rho = m'N/V$; m' è la massa riferita a un elettrone, m_e la massa elettronica). Esprimendo di qui ρ in funzione di μ e sostituendo nella (107,3), otteniamo la seguente

equazione[1]):

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right)=-\lambda\mu^{3/2},\quad \lambda=\frac{2^{7/2}m_e^{3/2}m'^2G}{3\pi\hbar^3}. \qquad (107,5)$$

Le soluzioni di questa equazione che godono di un significato fisico non devono avere singolarità all'origine delle coordinate: $\mu \to$ $\to$ costante per $r \to 0$. Questa condizione implica automaticamente la seguente condizione per la derivata prima:

$$\frac{d\mu}{dr}=0 \quad \text{per} \quad r=0, \qquad (107,6)$$

come questo risulta immediatamente dall'equazione (107,5) integrando in dr

$$\frac{d\mu}{dr}=-\frac{\lambda}{r^2}\int_0^r r^2\mu^{3/2}\,dr.$$

Si può ottenere tutta una serie di risultati importanti applicando all equazione (107,5) semplici considerazioni dimensionali. Le soluzioni dell'equazione (107,5) contengono soltanto due parametri costanti: la costante λ e, per esempio, il raggio R del corpo la cui assegnazione determina univocamente la scelta della soluzione. Si possono formare di queste due grandezze soltanto una grandezza di dimensione di lunghezza, cioè il raggio stesso R, e una grandezza di dimensione di energia $1/\lambda^2R^4$ (la costante λ ha la dimensione $\mathrm{cm}^{-2}\cdot\mathrm{erg}^{-1/2}$). È quindi chiaro che la funzione $\mu(r)$ deve avere la forma

$$\mu(r)=\frac{1}{\lambda^2R^4}f\left(\frac{r}{R}\right), \qquad (107,7)$$

---

[1]) È facile vedere che per un gas elettricamente neutro, composto di elettroni e di nuclei atomici, la condizione di equilibrio può essere scritta nella forma (107,2) con μ come potenziale chimico degli elettroni e con m' come massa riferita a un elettrone. Infatti, la deduzione di questa condizione di equilibrio (§ 25) è legata allo studio del trasporto di una quantità infinitesima della sostanza da un posto a un altro. Ma in un gas composto di particelle cariche positive e negative, un tale trasporto si deve rappresentare come spostamento di una quantità di sostanza neutra (cioè di elettroni e di nuclei presi assieme). La separazione delle cariche positive e negative è molto svantaggiosa dal punto di vista energetico in quanto conduce alla comparsa di campi elettrici molto intensi. Pertanto avremo la condizione di equilibrio nella forma

$$\mu_{\text{nuc}}+Z\mu_{\text{el}}+(m_{\text{nuc}}+Zm_{\text{el}})\,\varphi=0$$

(Z elettroni si riferiscono a un nucleo). Data la grande massa dei nuclei (rispetto alla massa degli elettroni), il loro potenziale chimico è molto piccolo rispetto a μ_{el}. Trascurando μ_{nuc} e dividendo l'equazione per Z, otteniamo

$$\mu_{\text{el}}+m'\varphi=0.$$

Cosí come al § 106, nelle stime numeriche in questo paragrafo supporremo m' pari al doppio della massa del nucleone ($m'=2m_n$).

dove f è una funzione solo del rapporto adimensionale r/R. Poiché la densità ρ è proporzionale a $\mu^{3/2}$, la distribuzione della densità deve avere la forma

$$\rho(r) = \frac{\text{costante}}{R^6} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Quindi, al variare delle dimensioni della sfera la distribuzione della densità in essa cambia in modo simile, e la densità in punti simili cambia in modo inversamente proporzionale a R^6. In particolare, la densità media della sfera sarà semplicemente inversamente proporzionale a R^6.

$$\bar{\rho} \backsim \frac{1}{R^6}.$$

Quanto alla massa totale M del corpo, essa è quindi inversamente proporzionale al cubo del raggio

$$M \backsim \frac{1}{R^3}.$$

Queste due relazioni si possono anche scrivere nella forma

$$R \backsim M^{-1/3}, \quad \bar{\rho} \backsim M^2. \tag{107,8}$$

Quindi, le dimensioni di una sfera in equilibrio sono inversamente proporzionali alla radice cubica della sua massa totale, e la densità media è proporzionale al quadrato della massa. Questo ultimo fatto conferma l'ipotesi fatta sopra che la densità di un corpo gravitante cresca al crescere della sua massa.

Il fatto che una sfera gravitante composta di un gas di Fermi degenere non relativistico possa trovarsi in equilibrio, qualunque sia il valore della massa totale M, potrebbe essere dedotto preliminarmente dalle considerazioni qualitative seguenti. L'energia cinetica totale delle particelle di un tale gas è proporzionale a $N\,(N/V)^{2/3}$ (vedi la (57,6)) o, che è lo stesso, a $M^{5/3}/R^2$, e l'energia gravitazionale del gas è negativa e proporzionale a M^2/R. La somma di due espressioni di questo tipo può aver un minimo (come funzione di R) per ogni M; nel punto di minimo si ha $R \backsim M^{-1/3}$.

Sostituendo la (107,7) nella (107,5) e introducendo la variabile adimensionale $\xi = r/R$, troviamo che la funzione $f(\xi)$ verifica l'equazione

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2 \frac{df}{d\xi}\right) = -f^{3/2} \tag{107,9}$$

con le condizioni limite $f'(0) = 0$, $f(1) = 0$. Questa equazione non può essere risolta in forma analitica e deve essere integrata numericamente. Indichiamo che

$$f(0) = 178{,}2 \quad \text{e} \quad f'(1) = -132{,}4.$$

Questi valori numerici permettono di determinare facilmente il valore della costante MR^3. Moltiplicando l'equazione (107,1) per r^2dr e integrando da 0 a R, otteniamo

$$GM = R^2 \frac{d\varphi}{dr}\Big|_{r=R} = -\frac{R^2}{} \frac{d\mu}{dr}\Big|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\lambda^2 R^3},$$

da cui

$$MR^3 = 91{,}9 \frac{\hbar^6}{G^3 m_e^8 m'^5} = 2{,}2 \cdot 10^{13} \left(\frac{m_n}{m'}\right)^5 \odot \text{ km}^3, \quad (107{,}10)$$

dove $\odot = 2 \cdot 10^{33}$ g è la massa del Sole. Infine, per il rapporto fra la densità al centro ρ (0) e la densità media $\bar{\rho} = 3M/4\pi R^3$ è facile trovare

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = -\frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} = 5{,}99. \quad (107{,}11)$$

Nella fig. 50. (la curva *1*) è rappresentato il grafico del rapporto $\rho(r)/\rho(0)$ come funzione di r/R[1]).

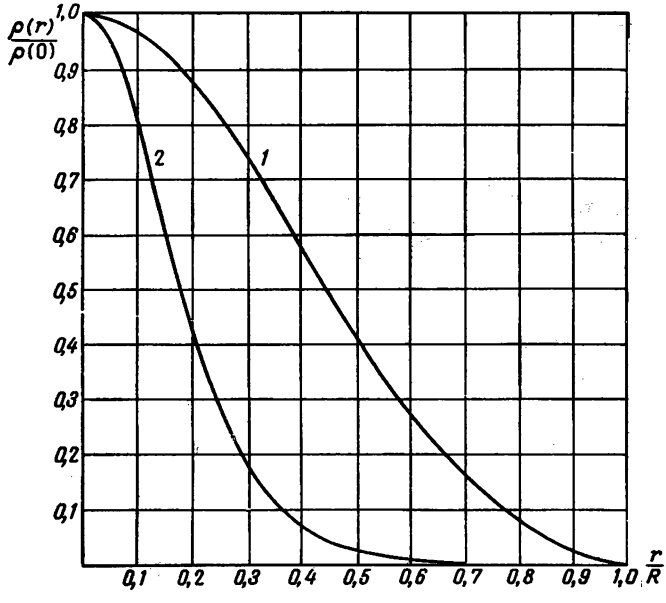

Fig. 50

[1]) Abbiamo visto al paragrafo precedente che si può considerare la sostanza come un gas degenere di elettroni non relativistico a densità $\rho \gg 20Z^2$ g/cm³. Richiedendo che questa disuguaglianza sia soddisfatta per la densità media della sfera in esame, si ottiene per la sua massa la condizione

$$M \gg 5 \cdot 10^{-3} Z \odot.$$

A quest masse corrispondono dei raggi minori di $5 \cdot 10^4 Z^{-1/3}$ km.

Passiamo ora allo studio dell'equilibrio di una sfera composta di un gas degenere di elettroni ultrarelativistico. L'energia cinetica totale di un tale gas è proporzionale a $N\,(N/V)^{1/3}$ (vedi la (61,3)) ovvero a $M^{4/3}/R$; l'energia gravitazionale è invece proporzionale a $-M^2/R$. Quindi, queste due grandezze dipendono da R allo stesso modo e la loro somma avrà anche la forma costante$\cdot R^{-1}$. Ne segue che il corpo non può in generale trovarsi in equilibrio: se la costante >0 esso tende a dilatarsi (finché il gas non diventa non relativistico); se invece la costante <0, allora $R \to 0$ corrisponderà alla diminuzione dell'energia totale, cioè il corpo si comprimerà indefinitamente. Soltanto nel caso particolare in cui costante $= 0$, il corpo può trovarsi in equilibrio, e questo equilibrio sarà indifferente alle dimensioni arbitrarie di R.

Queste considerazioni qualitative sono completamente confermate da un'analisi quantitativa esatta. Il potenziale chimico del gas relativistico in esame è legato alla densità (vedi la (61,2)) mediante

$$\mu = (3\pi^2)^{1/3}\hbar c\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{1/3}. \tag{107,12}$$

Al posto dell'equazione (107,5) otteniamo ora

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -\lambda\mu^3, \quad \lambda = \frac{4Gm'^2}{3\pi c^3\hbar^3}. \tag{107,13}$$

Tenendo conto che λ ha la dimensione $\mathrm{erg}^{-2}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$, troviamo che il potenziale chimico come funzione di r deve avere la forma

$$\mu(r) = \frac{1}{R\sqrt{\lambda}}\,f\left(\frac{r}{R}\right), \tag{107,14}$$

e la distribuzione della densità

$$\rho(r) = \frac{\text{costante}}{R^3}\,F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Quindi, la densità media sarà ora inversamente proporzionale a R^3, e la massa totale $M \backsim R^3\bar{\rho}$ risulta indipendente dalle dimensioni della costante

$$\bar{\rho} \backsim \frac{1}{R^3}, \quad M = \text{costante} \equiv M_0. \tag{107,15}$$

M_0 è l'unico valore della massa per il quale è possibile l'equilibrio; per $M > M_0$ il corpo tenderà a comprimersi indefinitamente, e per $M < M_0$ tenderà a dilatarsi.

Per il calcolo esatto della « massa critica » M_0 occorre integrare numericamente l'equazione

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2\frac{df}{d\xi}\right) = -f^3, \quad f'(0) = 0, \quad f(1) = 0, \tag{107,16}$$

cui soddisfa la funzione $f(\xi)$ della (107,14). Ora otteniamo

$$f(0) = 6{,}897, \quad f'(1) = -2{,}018.$$

Per la massa totale troviamo

$$GM_0 = R^2 \frac{d\varphi}{dr}\Big|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\sqrt{\lambda}},$$

da cui

$$M_0 = \frac{3{,}1}{m'^2}\left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{3/2} = 5{,}8\left(\frac{m_n}{m'}\right)^2 \odot. \qquad (107,17)$$

Ponendo $m' = 2m_n$, otteniamo $M_0 = 1{,}45\odot$. Infine, il rapporto fra la densità al centro e la densità media risulta uguale a

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = -\frac{f^3(0)}{3f'(1)} = 54{,}2.$$

Nella fig. 50 (la curva *2*) è rappresentato il grafico di $\rho(r)/\rho(0)$ nel caso ultrarelativistico come funzione di r/R[1]).

I risultati ottenuti inerenti alla relazione fra la massa e il raggio di un corpo sferico « freddo » in equilibrio si possono rappresentare in tutto il dominio della variazione di R in forma di un'unica curva che determina la relazione $M = M(R)$. Per R grandi (e, rispettivamente, per densità del corpo piccole) si può considerare il gas di elettroni come gas non relativistico, e la funzione $M(R)$ decresce secondo la legge $M \backsim R^{-3}$. Invece per R sufficientemente piccoli, la densità è cosí grande che si verifica il caso ultrarelativistico, e la funzione $M(R)$ assume un valore (pari a M_0) quasi costante (per essere rigorosi, $M(R) \to M_0$ per $R \to 0$). Nella fig. 51 è rappresentata la curva $M = M(R)$ calcolata con $m' = 2m_n$[2]). È da richiamare l'attenzione al fatto che il valore limite $1{,}45\odot$ si ottiene soltanto molto progressivamente; questo è dovuto al fatto che la densità decresce rapidamente a misura che ci si allontana dal centro del corpo; pertanto il gas può essere già ultrarelativistico nei pressi del centro e, al tempo stesso, non relativistico in una parte notevole del volume del corpo. È da notare anche che la parte iniziale della curva (per R troppo piccoli) non ha significato fisico reale. Infatti, per i raggi sufficientemente piccoli la densità diventa cosí grande che nella sostanza cominciano a prodursi reazioni nucleari. In questo caso, la pressione aumenterà piú lentamente al crescere della densità

---

[1]) Il problema formale dell'equilibrio di una sfera gassosa gravitante in cui la potenza di P dipende da quella di ρ è stato studiato da *R. Emden* (1907). La conclusione fisica sull'esistenza della massa limite e sul suo valore (107,17) è stata tratta da *S. Chardrasekhar* (1931) e *L. D. Landau* (1932).

[2]) La parte intermedia della curva si costruisce integrando numericamente l'equazione (107,3) con l'equazione relativistica esatta di stato del gas degenere (vedi il problema 3 del § 61).

che $\rho^{4/3}$, ma per una tale equazione di stato nessun equilibrio, in generale, è possibile[1]).

Infine, questa curva perde di senso anche per valori troppo grandi di R (e per piccoli M); come è stato detto (vedi la nota alla pag. 357), in questo dominio è inapplicabile l'equazione di stato della sostanza che abbiamo utilizzato. È da indicare a questo proposito che esiste un limite superiore delle dimensioni che, in generale, può avere

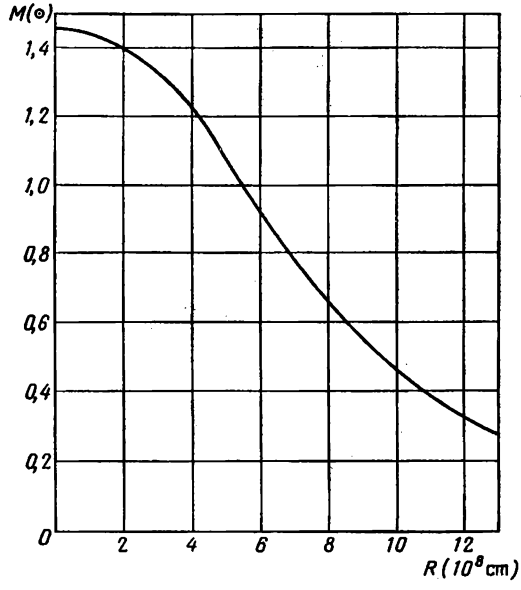

Fig. 51

un corpo « freddo ». Infatti, alle grandi dimensioni del corpo corrispondono sulla curva della fig. 51 le piccole masse e la piccola densità della sostanza. Ma per densità sufficientemente piccole la sostanza si troverà in uno stato « atomico » ordinario, e per temperature basse che ci interessano essa sarà solida. Le dimensioni del corpo composto di una tale sostanza diminuiranno, evidentemente, a un diminuire ulteriore della sua massa, e non cresceranno come nella fig. 51. La curva reale $R = R(M)$ deve quindi ammettere per un determinato valore di M un massimo.

---

[1]) Se il potenziale chimico è proporzionale a una certa potenza della densità $\mu \backsim \rho^n$ (e, rispettivamente, $P \backsim \rho^{n+1}$), l'energia interna del corpo è proporzionale a $V\rho^{n+1}$, o altrimenti, a M^{n+1}/R^{3n}; invece l'energia gravitazionale è proporzionale, come prima, a $-M^2/R$. È facile vedere che per $n < 1/3$ la somma di queste due espressioni come funzione di R ha un estremo, ma questo estremo è un suo massimo e non un minimo.

È facile stabilire l'ordine di grandezza del valore massimo del raggio osservando che esso deve corrispondere alla densità, per cui l'interazione fra gli elettroni e i nuclei diventa importante, cioè per

$$\rho \sim \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2$$

(vedi la (106,1)). Utilizzando questa relazione e l'uguaglianza (107,10) otteniamo

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar^2}{G^{1/2} e m_e m' Z^{1/3}} \sim 10^5 \frac{m_n}{m' Z^{1/3}} \text{ km.} \qquad (107,18)$$

§ 108. Energia di un grave

L'energia potenziale gravitazionale E_{gr} di un corpo è data, come è noto, dall'integrale

$$E_{gr} = \frac{1}{2} \int \rho\varphi \, dV \qquad (108,1)$$

esteso a tutto il volume del corpo. Tuttavia, sarà piú comodo partire da un'altra rappresentazione di questa grandezza, che si può ottenere nel seguente modo. Immaginiamo che il corpo « sia composto » a poco a poco di una sostanza « apportata » dall'infinito. Sia $M(r)$ la massa della sostanza contenuta all'interno di una sfera di raggio r. Supponiamo che la massa $M(r)$ con un determinato r sia già apportata dall'infinito; il lavoro necessario per trasportare una massa supplementare $dM(r)$ è pari allora all'energia potenziale di questa massa (distribuita a guisa di uno strato sferico di raggio r e di spessore dr) in un campo di massa $M(r)$, cioè

$$-\frac{GM(r)\,dM(r)}{r};$$

pertanto l'energia gravitazionale totale della sfera di raggio R è

$$E_{gr} = -G \int \frac{M(r)\,dM(r)}{r}. \qquad (108,2)$$

Derivando la condizione di equilibrio (107,2), otteniamo

$$v\frac{dP}{dr} + m'\frac{d\varphi}{dr} = 0$$

(si deve derivare a temperatura costante; $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ è il volume riferito a una particella). La derivata $-d\varphi/dr$ è la forza di gravitazione agente sull'unità di massa a una distanza r dal centro; essa è pari a $-GM(r)/r^2$. Introducendo anche la densità $\rho = m'/v$, otteniamo

$$\frac{1}{\rho}\frac{dP}{dr} = -\frac{GM(r)}{r^2}. \qquad (108,3)$$

Partendo da qui, esprimiamo $GM(r)/r$ in funzione di dP/dr, scriviamo $dM(r) = \rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr$ e rappresentiamo l'espressione (108,2) nella forma

$$E_{gr} = 4\pi \int_0^R r^3 \frac{dP}{dr} dr.$$

Integrando ora per parti (e tenendo conto che sul contorno del corpo si ha $P(R) = 0$ e che $r^3 P \to 0$ per $r \to 0$), otteniamo

$$E_{gr} = -12\pi \int_0^R Pr^2 dr = -3 \int P\, dV. \qquad (108,4)$$

Quindi, l'energia gravitazionale di un corpo in equilibrio può essere espressa nella forma dell'integrale della sua pressione, esteso al volume.

Applichiamo questa formula ai corpi composti di un gas di Fermi degenere, studiati al paragrafo precedente. Eseguiamo il calcolo nella forma generale, supponendo che il potenziale chimico della sostanza sia proporzionale a una determinata potenza della sua densità

$$\mu = K\rho^{1/n}. \qquad (108,5)$$

Tenendo conto che $d\mu = v\, dP = \frac{m'}{\rho} dP$, determiniamo la pressione

$$P = \frac{K}{(n+1)\, m'} \rho^{1+1/n}. \qquad (108,6)$$

Nella condizione di equilibrio $(\mu/m') + \varphi =$ costante, la costante a secondo membro dell'uguaglianza è precisamente il potenziale al contorno del corpo dove μ si annulla; questo potenziale è pari a $-GM/R$ ($M = M(R)$ è la massa totale del corpo), cosicché possiamo scrivere

$$\varphi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}.$$

Sostituendo questa espressione nell'integrale (108,1) che determina l'energia gravitazionale, e utilizzando le formule (108,5-6), troviamo

$$E_{gr} = -\frac{1}{2m'} \int \mu\rho\, dV - \frac{GM}{2R} \int \rho\, dV = -\frac{n+1}{2} \int P\, dV - \frac{GM^2}{2R}.$$

Infine, esprimendo l'integrale a secondo membro dell'uguaglianza in funzione di E_{gr}, in accordo con la (108,4), otteniamo

$$E_{gr} = -\frac{3}{5-n} \frac{GM^2}{R} \qquad (108,7)$$

Quindi, l'energia gravitazionale di un corpo si esprime con una semplice formula mediante la sua massa totale e il raggio.

Si può ottenere una formula analoga anche per l'energia termica interna E del corpo. L'energia interna riferita a una particella è pari a $\mu - Pv$ (essendo la temperatura e l'entropia nulle); pertanto l'energia riferita all'unità di volume è

$$\frac{1}{v}(\mu - Pv) = \frac{\rho\mu}{m'} - P = nP$$

(per l'ultima uguaglianza abbiamo utilizzato le (108,5-6)). Pertanto l'energia termica interna di tutto il corpo è

$$E = n\int P\,dV = -\frac{n}{3}E_{\text{gr}} = \frac{n}{5-n}\frac{GM^2}{R}. \qquad (108,8)$$

Infine, l'energia totale del corpo è

$$E_{\text{tot}} = E + E_{\text{gr}} = -\frac{3-n}{5-n}\frac{GM^2}{R}. \qquad (108,9)$$

Per un gas degenere non relativistico abbiamo $n = 3/2$, cosicché[1])

$$E_{\text{gr}} = -\frac{6}{7}\frac{GM^2}{R}, \quad E = \frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{tot}} = -\frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}. \qquad (108,10)$$

Nel caso ultrarelativistico abbiamo $n = 3$, cosicché

$$E_{\text{gr}} = -E = -\frac{3}{2}\frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{tot}} = 0. \qquad (108,11)$$

In questo caso l'energia totale è nulla in accordo con le considerazioni qualitative circa l'equilibrio di un tale corpo, esposte al paragrafo precedente[2]).

§ 109. Equilibrio di una sfera neutronica

Per un corpo di grande massa esistono due possibilità di equilibrio. Una di queste possibilità corrisponde allo stato nucleo-elettronico della sostanza, come è supposto nelle stime numeriche del § 107. L'altra corrisponde allo stato neutronico della sostanza in cui quasi tutti gli elettroni sono catturati dai protoni, e si può considerare la sostanza come un gas di neutroni. Per masse sufficientemente grandi la seconda possibilità deve comunque essere piú van-

[1]) Osserviamo che, in questo caso, $2E = -E_{\text{gr}}$ in accordo con il teorema del viriale, noto dalla meccanica e applicato a un sistema di particelle interagenti secondo la legge di Newton (vedi I, § 10).

[2]) Ricordiamo, a scanso di equivoci, che l'energia relativistica interna E (insieme all'energia E_{tot} nella (108,11)) include anche l'energia di quiete delle particelle (che creano la pressione P). Se E_{tot} si determina come l'« energia di legame » del corpo (partendo dall'energia della sostanza diffusa sulla superficie), allora l'energia di quiete delle particelle va sottratta da essa.

taggiosa, dal punto di vista termodinamico, che la prima (*W. Baade*, *F. Zwicky*, 1934). Malgrado che la trasformazione dei nuclei e degli elettroni in neutroni liberi sia legata a un notevole consumo di energia, per una massa totale del corpo sufficientemente grande questo consumo sarà compensato con eccesso dall'energia gravitazionale liberata, dovuta a una diminuzione delle dimensioni e ad un aumento della densità del corpo.

Studiamo anzitutto le condizioni in cui lo stato neutronico del corpo può in generale corrispondere a un equilibrio termodinamico qualsiasi (anche metastabile). A tale scopo partiamo dalla condizione di equilibrio $\mu + m_n\varphi =$ costante, dove μ è il potenziale chimico (potenziale termodinamico riferito a un neutrone), m_n la massa del neutrone, φ il potenziale gravitazionale.

Poiché al contorno del corpo la pressione deve essere nulla, è chiaro che in un certo strato esterno la sostanza avrà pressione e densità non grandi e, quindi, si troverà nello stato nucleo-elettronico. Sebbene lo spessore di un tale « strato » possa anche risultare comparabile al raggio del « nucleo » neutronico denso interno, ciò nondimeno, dato che la densità di questo strato è notevolmente minore, si può considerare la sua massa totale piccola rispetto alla massa del nucleo[1]).

Confrontiamo i valori di $\mu + m_n\varphi$ in due punti: nel nucleo denso nei pressi della sua frontiera e nei pressi della frontiera esterna dello strato. Il potenziale gravitazionale in questi punti può essere supposto pari a $-GM/R$ e a $-GM/R'$, dove R e R' sono i raggi del nucleo e dello strato, e M la massa del nucleo coincidente nella nostra approssimazione con la massa totale del corpo. Per quanto riguarda il potenziale chimico, in entrambi i casi esso è determinato essenzialmente dall'energia interna (energia di legame) delle particelle corrispondenti, che è grande rispetto alla loro energia termica. Pertanto la differenza fra i due potenziali chimici si può porre semplicemente uguale alla differenza fra l'energia di quiete dell'atomo neutro (cioè del nucleo e di Z elettroni) riferita a un'unità del peso atomico e l'energia di quiete del neutrone; indichiamo questa grandezza con Δ. Uguagliando quindi i valori di $\mu + m_n\varphi$ nei due punti considerati, otteniamo

$$m_n MG\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R'}\right)=\Delta.$$

Si vede di qui che, qualunque sia il raggio R', la massa e il raggio del nucleo neutronico devono comunque verificare la disuguaglianza

$$\frac{m_n MG}{R}>\Delta. \qquad (109,1)$$

[1]) È ovvio che fra il « nucleo » e lo « strato » non esiste nessuna frontiera brusca, e il passaggio dall'uno all'altro avviene in modo continuo.

D'altra parte, applicando i risultati ottenuti nel § 107 a un corpo sferico composto di un gas degenere di neutroni (non relativistico), troviamo che M ed R sono legati dalla relazione

$$MR^3 = 91{,}9\,\frac{\hbar^6}{G^3 m_n^8} = 3{,}6\cdot 10^3 \odot \text{ km}^3 \qquad (109{,}2)$$

(la formula (107,10) nella quale occorre sostituire m_e ed m' con m_n). Esprimendo di qui M in funzione di R e sostituendo nella (109,1), otteniamo la disuguaglianza

$$M > \sim 0{,}2\,\odot.$$

Cosí, prendendo il valore di Δ per l'ossigeno, otteniamo $M > 0{,}17\,\odot$, per il ferro $M > 0{,}18\odot$. A tali masse corrispondono raggi $R < < 26$ km[1]).

La disuguaglianza ottenuta determina il limite inferiore delle masse oltre il quale lo stato neutronico del corpo non può in generale essere stabile. Tuttavia non è garantito ancora l'equilibrio completo dello stato che può risultare metastabile. Per determinare il confine degli stati metastabili, occorre confrontare le energie totali del corpo nei due stati: neutronico e nucleo-elettronico. Da una parte, il passaggio di tutta la massa M dallo stato nucleo-elettronico a quello neutronico richiede un consumo di energia

$$\frac{M}{m_n}\Delta$$

per compensare l'energia di legame dei nuclei. Dall'altra, si avrà una liberazione di energia per conto della compressione del corpo; in base alla formula (108,10) questo vantaggio in energia è pari a

$$\frac{3GM^2}{7}\left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_e}\right),$$

dove R_n è il raggio del corpo nello stato neutronico definito dalla formula (109,2), e R_e il raggio del corpo nello stato nucleo-elettronico definito dalla formula (107,10). Poiché $R_e \gg R_n$, si può allora trascurare la grandezza $1/R_e$, e si ottiene la seguente condizione che garantisce la stabilità completa dello stato neutronico del corpo (omettiamo l'indice di R_n):

$$\frac{3GMm_n}{7R} > \Delta. \qquad (109{,}3)$$

Confrontando questa condizione con la (109,1) e tenendo conto della (109,2), vediamo che il limite inferiore della massa determinato dalla disuguaglianza (109,3) è di $(7/3)^{3/4} = 1{,}89$ volte superiore a

[1]) Sottolineiamo che non si deve attribuire un significato astrofisico troppo letterale alle stime numeriche di questo paragrafo, basate su ipotesi semplici circa la struttura del corpo.

quello ottenuto dalla (109,2). Numericamente, il confine di metastabilità dello stato neutronico corrisponde quindi alla massa

$$M \approx 1/3 \odot$$

(e al raggio $R \approx 22$ km)[1]).

Passiamo ora al problema del limite superiore dei valori della massa per cui un corpo neutronico può trovarsi in equilibrio. Se avessimo applicato i risultati del § 107 (la formula (107,17) con m_n al posto di m'), avremmo ottenuto per questo limite il valore $6\odot$. In realtà però questi risultati sono inapplicabili al caso in esame

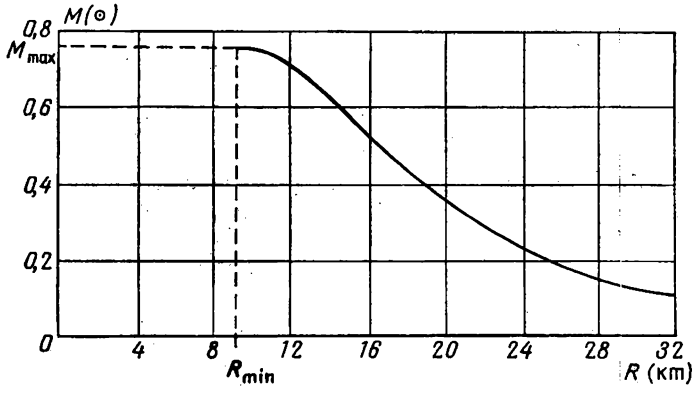

Fig. 52

per la seguente ragione. In un gas di neutroni relativistico, l'energia cinetica delle particelle è dell'ordine di grandezza (o maggiore) dell'energia di quiete, e il potenziale gravitazionale $\varphi \sim c^2$ [2]). Stando cosí le cose, non è legittimo applicare la teoria della gravitazione di Newton, e i calcoli si devono eseguire sulla base della relatività generale. Allora risulta, come vedremo piú avanti, che il caso ultrarelativistico in generale non si ottiene, e i calcoli si devono quindi eseguire mediante l'equazione di stato esatta di un gas degenere di Fermi (vedi il problema 3 del § 61).

I calcoli si eseguono integrando numericamente le equazioni del campo gravitazionale statico a simmetria centrale e conducono ai seguenti risultati[3]).

[1]) In questo caso, la densità media del corpo è uguale a $1{,}4 \cdot 10^{13}$ g/cm³, cosicché il gas di neutroni può essere considerato effettivamente non relativistico, e l'uso delle formule applicate è ancora legittimo.

[2]) In un gas di elettroni relativistico, l'energia cinetica delle particelle è comparabile all'energia di quiete degli elettroni, ma è ancora piccola rispetto all'energia di quiete dei nuclei che costituiscono la massa fondamentale della sostanza.

[3]) Per il calcolo in dettaglio vedi *J. R. Oppenheimer, G. M. Volkoff*, Phys. Rev. 55, 374 (1939).

Il valore limite della massa di una sfera neutronica in equilibrio risulta pari in tutto a $M_{max} = 0{,}76\,\odot$, e questo valore si ottiene già per un raggio finito ($R_{min} = 9{,}4$ km); nella fig. 52 è dato il grafico della relazione ottenuta fra la massa M e il raggio R. Quindi, non possono esistere sfere neutroniche stabili di massa maggiore e di raggio minore. È da notare che con la massa M intendiamo qui il prodotto $M = Nm_n$, dove N è il numero totale di particelle (neutroni) nella sfera. Questa grandezza non coincide con la massa gravitazionale M_{gr} del corpo che determina un campo gravitazionale creato dal corpo nello spazio circostante. In seguito al « difetto di massa gravitazionale » negli stati stabili si ha sempre $M_{gr} < M$ (in particolare, per $R = R_{min}$, $M_{gr} = 0{,}95\ M$)[1].

Per quanto riguarda il comportamento di un corpo sferico di massa superiore a M_{max}, è chiaro a priori che questo corpo deve tendere a comprimersi indefinitamente. Il carattere di questo *collasso gravitazionale* impetuoso è stato studiato in un altro volume del presente Corso (vedi II, §§ 102-104).

È da notare che questa possibilità di principio del collasso gravitazionale che è inevitabile (per il modello in esame di un corpo sferico) per $M > M_{max}$, non è limitata in realtà alle masse grandi. Lo stato di « collasso » esiste per ogni massa, ma per $M < M_{max}$ esso è separato dallo stato di equilibrio statico con una barriera energetica molto alta[2])

---

[1]) Il punto $R = R_{min}$ nella fig. 52 è in realtà il punto di massimo della curva $M = M(R)$. Questa curva si prolunga oltre il punto di massimo in forma di una spirale che si avvicina asintoticamente a un determinato centro. Il parametro crescente monotonamente lungo tutta la curva è la densità al centro della sfera che tende all'infinito per una sfera corrispondente al punto limite della spirale. (*N. A. Dmitriev, S. A. Kholin*, 1963). Tutta la parte della curva per $R < R_{min}$ non corrisponde, però, a uno stato stabile della sfera.

Per lo studio corrispondente vedi *N. A. Dmitriev, S. A. Kholin*, Voprossy kosmogonii (Questioni di cosmogonia), vol. 9, 1963; *B. K. Harrison, K. S. Thorn, M. Vacano, J. A. Whiller*, Theory of gravitation and gravitational collapse University of Chicago Press, 1965.

[2]) Vedi *Ja. B. Zeldovič*, ŽETF 42, 641 (1962).

Capitolo XII

FLUTTUAZIONI

§ 110. *Distribuzione di Gauss*

Abbiamo sottolineato piú volte che le grandezze fisiche, che caratterizzano un corpo macroscopico in equilibrio, sono quasi sempre, con una buona approssimazione, uguali ai loro valori medi. Ma, pur essendo piccole, le deviazioni dai valori medi si verificano (si dice che i valori *fluttuano*) e si pone il problema di determinare la distribuzione delle probabilità di queste deviazioni.

Consideriamo un sistema isolato, e sia x una grandezza fisica che caratterizza il sistema intero o una sua parte (nel primo caso è ovvio che essa non deve essere una grandezza rigorosamente costante per il sistema isolato, come, per esempio, la sua energia). Nel seguito, sarà piú opportuno ammettere che il valore medio $\bar{x}$ sia già stato sottratto da x, cosicché si supporrà dappertutto $\bar{x} = 0$.

Dalle considerazioni esposte al § 7 risulta che se si considera formalmente l'entropia di un sistema come funzione dei valori esatti delle energie dei sottosistemi, la funzione e^S darà allora la distribuzione delle probabilità di queste energie (formula (7,17)). È facile però osservare che in queste considerazioni non è stata utilizzata nessuna proprietà specifica dell'energia. Pertanto le stesse considerazioni permettono di concludere che la probabilità della grandezza x trovarsi nell'intervallo fra x e $x + dx$ è proporzionale a $e^{S(x)}$, dove $S(x)$ è l'entropia considerata formalmente come funzione del valore esatto di x. Indicando la probabilità con $w(x)\,dx$, abbiamo[1])

$$w(x) = \text{costante} \,.\, e^{S(x)}. \tag{110,1}$$

Prima di iniziare lo studio di questa formula, soffermiamoci sui limiti della sua applicabilità. Tutte le considerazioni che hanno condotto alla formula (110,1) partono dall'ipotesi che la grandezza x sia classica[2]). Occorre quindi trovare una condizione che permette di trascurare gli effetti quantistici.

---

[1]) Per la prima volta questa formula è stata applicata allo studio delle fluttuazioni da *A. Einstein* (1907).

[2]) Questo non significa, ovviamente, che tutto il sistema debba essere classico. Altre grandezze (oltre a x) che si riferiscono a questo sistema possono avere un carattere quantistico.

Come è noto dalla meccanica quantistica, fra le indeterminazioni quantistiche dell'energia e una grandezza x si ha la relazione

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x},$$

dove $\dot{x}$ è la velocità classica di variazione della grandezza x (vedi III, § 16).

Sia τ il tempo che caratterizza la velocità di variazione della grandezza in esame x avente un valore fuori di equilibrio[1]; in questo caso, $\dot{x} \sim x/\tau$, cosicché

$$\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}.$$

È ovvio che si può parlare di un determinato valore di x soltanto a condizione che la sua indeterminazione quantistica sia piccola: $\Delta x \ll x$, da cui

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau}.$$

Quindi, l'indeterminazione quantistica dell'energia deve essere grande rispetto ad $\hbar/\tau$. Quanto all'entropia del sistema, la sua indeterminazione sarà allora

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}.$$

Affinché la formula (110,1) abbia un significato reale, è necessario, evidentemente, che l'imprecisione dell'entropia sia piccola rispetto a uno:

$$T \gg \frac{\hbar}{\tau}, \quad \tau \gg \frac{\hbar}{T}. \tag{110,2}$$

Questa è la condizione richiesta. A temperature troppo basse o per variazione troppo rapida della grandezza x (per τ troppo piccolo) le fluttuazioni non possono essere considerate dal punto di vista termodinamico, e al primo piano compaiono le fluttuazioni quantistiche pure.

Torniamo alla formula (110,1). L'entropia S ammette un massimo per $x = \bar{x} = 0$. Quindi,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0} < 0.$$

[1]) Il tempo τ può non coincidere con il tempo di rilassamento necessario perché si stabilisca l'equilibrio rispetto a x, e può essere minore di questo tempo se la grandezza x si avvicina a x fluttuando. Cosí, se si tratta di variazione della pressione in un piccolo dominio del corpo (di dimensioni lineari $\sim a$), τ sarà dell'ordine di grandezza del periodo delle oscillazioni sonore di lunghezza d'onda $\lambda \sim a$, cioè $\tau \sim a/c$, dove c è la velocità del suono.

Le fluttuazioni della grandezza x sono piccole: sviluppando $S(x)$ in serie di potenze di x e limitandoci al termine del secondo ordine, otteniamo

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2} x^2, \tag{110,3}$$

dove β è una costante positiva. Sostituendo nella (110,1), otteniamo una distribuzione delle probabilità nella forma

$$w(x)\,dx = Ae^{-\frac{\beta}{2}x^2}\,dx.$$

La costante di normalizzazione A è determinata dalla condizione $\int w(x)\,dx = 1$; anche se l'espressione di $w(x)$ si riferisce a dei valori piccoli di x, in seguito alla decrescenza rapida della funzione integranda al crescere di $|x|$, il dominio di integrazione si può estendere a tutti i valori compresi fra $-\infty$ e $+\infty$. Integrando otteniamo $A = \sqrt{\beta/2\pi}$.

Quindi, la distribuzione delle probabilità per i diversi valori della fluttuazione di x è data dalla formula

$$w(x)\,dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}\, e^{-\frac{\beta}{2}x^2}\,dx. \tag{110,4}$$

Una distribuzione di questo tipo si chiama *distribuzione di Gauss*. Essa ammette un massimo per $x = 0$ e decresce rapidamente al crescere di $|x|$ simmetricamente dai due lati.

Il quadrato medio della fluttuazione è

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x)\,dx = \frac{1}{\beta}. \tag{110,5}$$

Possiamo quindi scrivere la distribuzione di Gauss nella forma

$$w(x)\,dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2\rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2\rangle}\right) dx. \tag{110,6}$$

Come c'era da aspettarsi, $w(x)$ ha un massimo tanto piú acuto quanto piú piccolo è il valore di $\langle x^2 \rangle$.

È da notare che partendo da un $\langle x^2 \rangle$ noto, si può trovare una grandezza analoga per una qualsiasi funzione $\varphi(x)$. Poiché il valore di x è piccolo, abbiamo[1])

$$\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2_{x=0} \langle x^2 \rangle. \tag{110,7}$$

[1]) Si suppone, ovviamente, che la funzione $\varphi(x)$ vari poco rispetto ai valori $x \sim \langle x^2 \rangle^{1/2}$ e che la derivata $d\varphi/dx$ sia diversa da zero per $x = 0$.

§ 111. *Distribuzione di Gauss per piú grandezze*

Al paragrafo precedente abbiamo considerato la probabilità di deviazione di una grandezza termodinamica dal suo valore medio, senza badare ai valori delle altre grandezze, ritenendo cioè arbitrari i valori di queste ultime [1]). Analogamente si può determinare la probabilità delle deviazioni contemporanee di una serie di grandezze termodinamiche dai loro valori medi; indichiamo queste deviazioni con $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

Introduciamo l'entropia $S(x_1, \ldots, x_n)$ come funzione delle grandezze in esame e scriviamo la distribuzione delle probabilità nella forma $w\, dx_1 \ldots dx_n$ con w presa dalla (110,1). Sviluppiamo S in serie di potenze di x_i; la differenza $S - S_0$ si presenterà, a meno dei termini del terzo ordine, come forma quadratica definita negativa

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{n} \beta_{ik} x_i x_k$$

(è evidente che $\beta_{ik} = \beta_{ki}$). Piú avanti in questo paragrafo ometteremo i segni di somma, intendendo dappertutto con indici ripetuti due volte la sommatoria (su tutti i valori da 1 a n). Scriviamo cosí

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k. \tag{111,1}$$

Sostituendo questa espressione nella (110,1), troviamo per la distribuzione delle probabilità richiesta la seguente formula:

$$w = A \exp\left(-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right). \tag{111,2}$$

La costante A è determinata dalla condizione di normalizzazione $\int w\, dx_1 \ldots dx_n = 1$ in cui (per la stessa ragione che al § 110) si può integrare in tutti gli x_i compresi fra $-\infty$ e $+\infty$. Per calcolare questo integrale, procediamo nel seguente modo. Sottoponiamo le grandezze x_i alla trasformazione lineare

$$x_i = a_{ik} x'_k \tag{111,3}$$

che tramuta la forma quadratica $\beta_{ik} x_i x_k$ nella somma dei quadrat $x_i'^2$. Affinché sia

$$\beta_{ik} x_i x_k = x_i'^2 \equiv x'_i x'_k \delta_{ik}$$

---

[1]) Questo significa che la funzione $S(x)$ utilizzata al § 110 rappresentava il piú grande valore che l'entropia può assumere per un valore assegnato di x fuori di equilibrio.

è necessario che i coefficienti della trasformazione verifichino le relazioni

$$\beta_{ik} a_{il} a_{km} = \delta_{lm}. \tag{111,4}$$

Il determinante della matrice delle grandezze a primo membro di questa uguaglianza è pari al prodotto del determinante $\beta = |\beta_{ik}|$ per due determinanti $a = |a_{ik}|$, mentre il determinante $|\delta_{ik}|$ è uguale a uno. Da questa relazione risulta quindi che

$$\beta a^2 = 1. \tag{111,5}$$

Lo jacobiano della trasformazione lineare delle variabili x_i in x'_i è il determinante a, ossia una grandezza costante. Dopo la trasformazione l'integrale di normalizzazione si separa quindi in prodotto di n integrali identici e, tenendo conto della (111,5), otteniamo

$$Aa\left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}x'^2\right) dx'\right]^n = \frac{A}{\sqrt{\beta}}(2\pi)^{n/2} = 1.$$

Quindi, troviamo finalmente la distribuzione di Gauss per piú grandezze nella forma

$$w = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik} x_i x_k\right). \tag{111,6}$$

Introduciamo le grandezze

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik} x_k \tag{111,7}$$

che chiameremo grandezze *termodinamicamente reciproche* con x_i [1]). Determiniamo i valori medi dei prodotti $x_i X_k$

$$\langle x_i X_k \rangle = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \ldots \int x_i \beta_{kl} x_l \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik} x_i x_k\right) dx_1 \ldots dx_n.$$

Per calcolare l'integrale, supponiamo per il momento che i valori medi $\overline{x_i}$ siano uguali non a zero, ma a certi x_{i0} finiti. In questo caso, nella (111,6) bisogna scrivere $x_i - x_{i0}$ al posto di x_i, e in accordo con la definizione dei valori medi otteniamo

$$\overline{x_i} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \ldots \int x_i \exp\left[-\frac{1}{2}\beta_{ik}(x_i - x_{i0})(x_k - x_{k0})\right] \times$$
$$\times dx_1 \ldots dx_n = x_{i0}.$$

---

[1]) È da notare che, data la dipendenza lineare (111,7), questa reciprocità è bilaterale: se la stessa entropia S è espressa mediante le grandezze X_i, si ha allora

$$x_i = -\frac{\partial S}{\partial X_i}. \tag{111,7a}$$

Infatti, utilizzando la (111,7), abbiamo

$$dS = -X_k\, dx_k = -\beta_{ki} x_i\, dx_k = -x_i\, d(\beta_{ik} x_k) = -x_i\, dX_i.$$

Derivando questa uguaglianza rispetto a x_{k0} e ammettendo poi di nuovo tutti gli x_{i0} uguali a zero, otterremo a secondo membro δ_{ik}, e a primo membro l'integrale richiesto.

Troviamo cosí che

$$\langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik}. \tag{111,8}$$

Sostituendovi la (111,7), otteniamo $\beta_{kl} \langle x_l x_i \rangle = \delta_{ik}$, da cui

$$\langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1}, \tag{111,9}$$

dove β_{ik}^{-1} è l'elemento della matrice inversa di β_{ik}.

Infine, determiniamo anche $\langle X_i X_k \rangle$. In base alle (111,7-8) abbiamo $\langle X_i X_k \rangle = \beta_{il} \langle x_l X_k \rangle = \beta_{il}\delta_{lk}$, cioè

$$\langle X_i X_k \rangle = \beta_{ik}. \tag{111,10}$$

È facile anche determinare la fluttuazione quadratica media di qualsiasi funzione $\varphi(x_1, \ldots, x_n)$. Essendo piccole le deviazioni dai valori medi, si ha $\Delta\varphi = (\partial\varphi/\partial x_i)\,\Delta x_i$, dove con $\partial\varphi/\partial x_i$ si intendono i valori delle derivate per $x_1 = x_2 = \ldots = 0$. Di qui abbiamo

$$\langle(\Delta\varphi)^2\rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\,\langle x_i x_k\rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\,\beta_{ik}^{-1}. \tag{111,11}$$

Se le fluttuazioni di due grandezze qualsiasi x_i (siano x_1 e x_2) sono statisticamente indipendenti, il valore medio $\langle x_1 x_2 \rangle$ è uguale al prodotto dei valori medi $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$; poiché ciascuno di questi ultimi è nullo, si annulla anche $\langle x_1 x_2 \rangle$. Questo significa in accordo con la (111,9) che $\beta_{12}^{-1} = 0$. È facile vedere che per la distribuzione delle probabilità di Gauss è valido anche il teorema inverso: se $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$, le fluttuazioni delle grandezze x_1 e x_2 sono statisticamente indipendenti.

Infatti, la distribuzione delle probabilità w_{12} per le grandezze x_1 e x_2 si ottiene integrando la distribuzione (111,6) in tutti gli altri x_i; in questo caso si ottiene un'espressione della forma

$$w_{12} = \text{costante} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta'_{11}x_1^2 - \beta'_{12}x_1x_2 - \frac{1}{2}\beta'_{22}x_2^2\right\}$$

(dove i coefficienti β'_{ik} sono in generale diversi dalle componenti corrispondenti β_{ik}). Applicando a questa distribuzione la formula (111,9), troviamo che $\langle x_1 x_2 \rangle = \beta'^{-1}_{12}$. Se $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$, allora $\beta'^{-1}_{12} = 0$. Ma se la componente della matrice inversa β'^{-1}_{12} di una matrice di rango due si annulla, questo vuol dire che si annulla anche la componente β'_{12} della matrice diretta [1]). Come risultato, w_{12} si separa in prodotto di due distribuzioni indipendenti di Gauss per le grandezze x_1 e x_2, il che significa la loro indipendenza statistica.

---

[1]) Per una matrice di rango due abbiamo $\beta_{12}^{-1} = \beta_{12}/(\beta_{12}^2 - \beta_{11}\beta_{22})$.

PROBLEMA

Determinare il valore medio $\langle \exp(\alpha_i x_i) \rangle$, dove α_i sono delle costanti, e x_i grandezze fluttuanti regolate dalla distribuzione di Gauss (111,2).

Soluzione. Si chiede di calcolare l'integrale

$$\langle \exp(\alpha_i x_i) \rangle = A \int \exp\left(\alpha_i x_i - \frac{1}{2}\beta_{ik} x_i x_k\right) dx_1 \ldots dx_n.$$

Con la trasformazione (111,3) l'esponente dell'espressione integranda diventa

$$\alpha_i x_i - \frac{1}{2}\beta_{ik} x_i x_k = \alpha_i a_{ik} x'_k - \frac{1}{2} x'^2_k = -\frac{1}{2}(x'_k - \alpha_i a_{ik})^2 + \frac{1}{2}\alpha_i a_{ik} \alpha_l a_{lk},$$

e integrando si ottiene

$$\langle \exp(\alpha_i x_i) \rangle = \exp\left(\frac{1}{2}\alpha_i \alpha_l a_{ik} a_{lk}\right).$$

In accordo con la (111,4) abbiamo $a_{ik} = a^{-1}_{km}\beta^{-1}_{mi}$ e poi $a_{ik}a_{lk} = \beta^{-1}_{li}$. Quindi, tenendo conto della (111,9), abbiamo finalmente

$$\langle \exp(\alpha_i x_i) \rangle = \exp\left\{\frac{1}{2}\alpha_i \alpha_k \langle x_i x_k \rangle\right\}.$$

§ 112. *Fluttuazioni delle grandezze termodinamiche fondamentali*

Passiamo ora al calcolo delle fluttuazioni quadratiche medie delle grandezze termodinamiche fondamentali riferite a una piccola parte del corpo. È ovvio che questa piccola parte deve contenere ancora molte particelle. Tuttavia a temperature molto basse questa condizione può risultare piú debole della condizione (110,2) che garantisce la presunta assenza di fluttuazioni quantistiche; in questo caso, le dimensioni minime possibili dei domini del corpo saranno determinate proprio dall'ultima condizione [1]). A scanso di equivoci bisogna sottolineare che la questione dell'importanza delle fluttuazioni quantistiche non ha niente a che fare con la questione dell'influenza esercitata dagli effetti quantistici sulle grandezze termodinamiche (equazione di stato) della sostanza; le fluttuazioni possono essere classiche, mentre l'equazione di stato del corpo può essere definita dalle formule quantomeccaniche.

Per le grandezze, come l'energia, il volume, ecc., che accanto a un significato termodinamico hanno anche quello meccanico puro, il concetto di fluttuazioni è di per sé evidente. Ma esso deve essere precisato per le grandezze come l'entropia e la temperatura, la cui definizione è inevitabilmente legata allo studio del corpo negli intervalli di tempo finiti. Sia, per esempio, $S(E, V)$ l'entropia di equilibrio del corpo come funzione della sua energia e del volume (medi). Intenderemo con fluttuazione dell'entropia la variazione

---

[1]) Cosí, per le fluttuazioni della pressione la condizione $\tau \gg \hbar/T$, con $\tau \sim a/c$ (vedi la nota alla pag. 369) dà $a \gg \hbar c/T$.

della funzione $S(E, V)$ considerata formalmente come funzione dei valori esatti (fluttuanti) dell'energia e del volume.

Come abbiamo visto nei paragrafi precedenti, la probabilità w della fluttuazione è proporzionale ad $\exp S_{\text{tot}}$, dove S_{tot} è l'entropia totale del sistema isolato, cioè di tutto il corpo. Si potrebbe anche scrivere che w è proporzionale a

$$w \backsim \exp \Delta S_{\text{tot}},$$

dove ΔS_{tot} è la variazione dell'entropia per fluttuazione. In accordo con la formula (20,8) abbiamo $\Delta S_{\text{tot}} = -R_{\min}/T_0$, dove $R_{\min}$ è il lavoro minimo necessario per eseguire in modo reversibile la data variazione delle grandezze termodinamiche della piccola parte del corpo in esame (rispetto alla quale le altre parti del corpo fungono da mezzo circostante). Quindi,

$$w \backsim \exp\left(-\frac{E_{\min}}{T_0}\right), \tag{112,1}$$

Sostituiamo qui per $R_{\min}$ l'espressione

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V,$$

dove ΔE, ΔS, ΔV sono le variazioni dell'energia, dell'entropia e del volume della piccola parte del corpo in esame per fluttuazione, e T_0 e P_0 la temperatura e la pressione del «mezzo», cioè i valori di equilibrio (medi) della temperatura e della pressione del corpo. Ometteremo piú avanti gli indici zero di tutte le grandezze che figurano come coefficienti delle fluttuazioni; si intendono dappertutto i loro valori di equilibrio. Abbiamo quindi

$$w \backsim \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V}{T}\right). \tag{112,2}$$

Osserviamo che la formula cosí scritta è applicabile a tutte le fluttuazioni, sia piccole che notevoli; con notevoli intendiamo fluttuazioni tali per cui, ad esempio, ΔE, è comparabile all'energia della piú piccola parte del corpo, ma resta, ovviamente, sempre piccola rispetto all'energia di tutto il corpo. Applicata alle piccole fluttuazioni (quali generalmente sono) la formula (112,2) dà quanto segue.

Sviluppando ΔE in serie otteniamo (cfr. § 21)

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\Delta S\,\Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right].$$

Come è facile vedere, si può riscrivere questa espressione nella forma

$$\frac{1}{2}\left[\Delta S \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V + \Delta V \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right] = \frac{1}{2}(\Delta S\,\Delta T - \Delta P \Delta V).$$

Otteniamo cosí la probabilità (112,2) della fluttuazione nella forma

$$w \backsim \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T}\right). \tag{112,3}$$

Partendo da questa formula generale, si possono trovare le fluttuazioni delle diverse grandezze termodinamiche. Prendiamo prima come variabili indipendenti V e T. Allora abbiamo

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_v}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

(vedi la (16,3)). Sostituendo questa espressione nell'esponente della formula (112,3), troviamo che i termini in ΔV ΔT si elidono e resta

$$w \backsim \exp\left\{-\frac{C_v}{2T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}. \qquad (112,4)$$

Questa espressione si separa in due fattori dipendenti solo da ΔT o da ΔV. In altre parole, le fluttuazioni della temperatura e del volume sono statisticamente indipendenti, e pertanto

$$\langle \Delta T \quad \Delta V \rangle = 0. \qquad (112,5)$$

Confrontando volta per volta ciascuno dei due fattori in cui si separa la (112,4) con la formula generale (110,6) della distribuzione di Gauss, troviamo le seguenti espressioni per le fluttuazioni quadratiche medie della temperatura e del volume[1]):

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{T^2}{C_v}, \qquad (112,6)$$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (112,7)$$

La positività di queste grandezze è assicurata dalle disuguaglianze termodinamiche $C_v > 0$ e $(\partial P/\partial V)_T < 0$.

Prendiamo ora come variabili indipendenti nella (112,3) P e S. Abbiamo allora

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S,$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{T}{C_p}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P$$

Ma in base alla formula $dW = TdS + VdP$ abbiamo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P\, \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

e quindi

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S.$$

---

[1]) Se T è misurata in gradi, allora $\langle (\Delta T)^2 \rangle = kT^2/C_v$.

Sostituendo ΔV e ΔT nella (112,3), troviamo

$$w \backsim \exp\left\{\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S(\Delta P)^2-\frac{1}{2C_p}(\Delta S)^2\right\}. \qquad (112,8)$$

Come nella (112,4), questa espressione si separa in fattori dipendenti, rispettivamente, da ΔP e da ΔS. In altre parole, le fluttuazioni dell'entropia e della pressione sono statisticamente indipendenti[1]) e pertanto

$$\langle \Delta S \ \Delta P \rangle = 0. \qquad (112,9)$$

Per le fluttuazioni quadratiche medie dell'entropia e della pressione abbiamo

$$\langle(\Delta S)^2\rangle = C_p, \qquad (112,10)$$

$$\langle(\Delta P)^2\rangle = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \qquad (112,11)$$

Si vede dalle formule ottenute che le fluttuazioni quadratiche medie delle grandezze termodinamiche additive (volume e entropia) sono proporzionali alle dimensioni (volume) delle parti del corpo cui si riferiscono. Cosí, la fluttuazione quadratica media di queste grandezze è proporzionale alla radice quadratica del volume, e la fluttuazione relativa è inversamente proporzionale a questa radice; tutto questo è in accordo con le affermazioni generali fatte al § 2 (formula (2,5)). Per le grandezze, come la temperatura e la pressione, sono già le loro fluttuazioni quadratiche medie ad essere inversamente proporzionali alla radice del volume.

La formula (112,7) determina la fluttuazione del volume di una determinata parte del corpo, contenente un numero N di particelle. Dividendo entrambi i membri dell'uguaglianza per N^2, determiniamo la fluttuazione del volume riferito a una particella

$$\left\langle\left(\Delta\frac{V}{N}\right)^2\right\rangle = -\frac{T}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (112,12)$$

È evidente che questa grandezza non può dipendere dal fatto che la fluttuazione sia supposta per un volume costante o per un numero costante di particelle. Si può quindi ricavare dalla (112,12) la fluttuazione del numero di particelle che si trovano in un determinato volume del corpo. Poiché V è allora una grandezza assegnata, bisogna porre

$$\Delta\frac{V}{N} = V\Delta\frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2}\Delta N.$$

[1]) L'indipendenza statistica delle coppie di grandezze T, V e S, P è evidente a priori dalle seguenti considerazioni. Se prendiamo come grandezze x_i (nelle formule del § 111) $x_1 = \Delta S$ e $x_2 = \Delta V$, le corrispondenti X_i (vedi § 22) saranno $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$. Ma $\langle x_i X_k \rangle = 0$ per $i \neq k$ (in accordo con la formula generale (111,8)), da cui provengono precisamente la (112,5) e la (112,9).

Sostituendo questo valore nella (112,12), troviamo

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = -\frac{TN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (112,13)$$

Per alcuni calcoli è opportuno rappresentare questa formula in un altro modo. Osservando che la derivata $(\partial V/\partial P)_T$ è supposta calcolata per un N costante, scriviamo

$$-\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N}.$$

Ma il numero di particelle N come funzione di P, T, V, in virtú delle considerazioni di omogeneità, deve avere la forma $N = Vf(P, T)$ (cfr. § 24); in altre parole, N/V è una funzione solo di P e T, e quindi non ha importanza che si derivi N/V a N o a V costanti. Possiamo quindi scrivere

$$N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N} = \frac{N}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

(abbiamo utilizzato l'uguaglianza $N/V = (\partial P/\partial \mu)_{T,V}$ che deriva dalla formula (24,14) $d\Omega = -V\,dP = -S\,dT - N\,d\mu$). Otteniamo cosí la seguente formula per la fluttuazione del numero di particelle [1]):

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \qquad (112,14)$$

Oltre alle grandezze termodinamiche testé considerate, il corpo è caratterizzato anche dall'impulso **P** del movimento macroscopico rispetto al mezzo. Nello stato di equilibrio non si produce nessun movimento macroscopico, vale a dire che **P** = 0. Tuttavia, il movimento può comparire in seguito a una fluttuazione. Determiniamo

---

[1]) Si può facilmente ricavare questa formula immediatamente dalla distribuzione di Gibbs. In accordo con la definizione dei valori medi abbiamo

$$\overline{N} = e^{\Omega/T}\sum_N N e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}.$$

Derivando questa espressione rispetto a μ (a V e T costanti), otteniamo

$$\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{T}e^{\Omega/T}\sum_N\left(N^2 + N\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T} = \frac{1}{T}\left(\langle N^2\rangle + \overline{N}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right).$$

Ma $\partial\Omega/\partial\mu = -\overline{N}$, cosicché

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu} = \frac{1}{T}(\langle N^2\rangle - \overline{N}^2) = \frac{1}{T}\langle(\Delta N)^2\rangle$$

da cui si ricava la formula (112,14).

Partendo dalla distribuzione di Gibbs, si potrebbero ottenere le espressioni corrispondenti per le fluttuazioni delle altre grandezze termodinamiche.

la probabilità di tale fluttuazione. In questo caso, il lavoro minimo $R_{\min}$ è pari semplicemente all'energia cinetica del corpo

$$R_{\min} = \frac{P^2}{2M} = \frac{Mv^2}{2},$$

dove M è la massa, $\mathbf{v} = \mathbf{P}/M$ la velocità del movimento macroscopico. Per la probabilità richiesta abbiamo quindi

$$w \backsim \exp\left(-\frac{M\mathbf{v}^2}{2T}\right). \tag{112,15}$$

È da notare che le fluttuazioni della velocità sono statisticamente indipendenti dalle fluttuazioni delle altre grandezze termodinamiche. La fluttuazione quadratica media di ciascuna componente cartesiana della velocità è

$$\langle(\Delta v_x)^2\rangle = \frac{T}{M}; \tag{112,16}$$

essa è inversamente proporzionale alla massa del corpo.

Dalle formule ricavate si vede che le fluttuazioni quadratiche medie delle grandezze, come l'energia, il volume, la pressione, la velocità, si annullano allo zero assoluto (proporzionalmente alla temperatura). Questa è la proprietà generale di tutte le grandezze termodinamiche aventi anche un significato meccanico puro, ma in generale non riguarda le grandezze termodinamiche pure come l'entropia e la temperatura.

Si può interpretare la formula (112,6) per le fluttuazioni della temperatura anche da un altro punto di vista. Come è noto, il concetto di temperatura si può introdurre mediante la distribuzione di Gibbs; in questo caso, la temperatura è considerata come un parametro che determina questa distribuzione. Applicata a un corpo isolato la distribuzione di Gibbs ne descrive completamente le proprietà statistiche, ma dà fluttuazioni dell'energia totale del corpo molto piccole, eppure diverse da zero, che in realtà non devono esistere (vedi la nota alla pag. 100). Viceversa, considerando l'energia come grandezza assegnata, non si può attribuire al corpo una temperatura ben determinata e si deve supporre che questa ultima subisca fluttuazioni determinate dalla formula (112,6) in cui C_v sarà il calore specifico di tutto il corpo. È evidente che questa grandezza caratterizza l'approssimazione con cui si può definire la temperatura di un corpo isolato.

PROBLEMI

1. Determinare la fluttuazione quadratica media dell'energia (utilizzando V e T come variabili indipendenti).

Soluzione. Abbiamo

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\Delta V + C_v \Delta T.$$

Elevando al quadrato e prendendo la media, otteniamo

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = -\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]^2 T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + C_v T^2.$$

2. Determinare $\langle(\Delta W)^2\rangle$ (utilizzando P e S come variabili).
Soluzione.

$$\langle(\Delta W)^2\rangle = -TV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + T^2 C_p.$$

3. Determinare $\langle\Delta T\ \Delta P\rangle$ (utilizzando V e T come variabili).
Soluzione.

$$\langle\Delta T\Delta P\rangle = \frac{T^2}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

4. Determinare $\langle\Delta V\ \Delta P\rangle$ (utilizzando V, T come variabili).
Soluzione.

$$\langle\Delta V\Delta P\rangle = -T.$$

5. Determinare $\langle\Delta S\ \Delta V\rangle$ (utilizzando V, T come variabili).
Soluzione.

$$\langle\Delta S\Delta V\rangle = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T.$$

6. Determinare $\langle\Delta S\ \Delta T\rangle$ (utilizzando V, T come variabili).
Soluzione.

$$\langle\Delta S\ \Delta T\rangle = T.$$

7. Determinare il quadrato medio della deviazione fluttuazionale di un pendolo matematico sospeso verticalmente.

Soluzione. Siano l la lunghezza del pendolo, m la sua massa, φ l'angolo di deviazione dalla verticale. In questo caso, il lavoro $R_{\min}$ è semplicemente il lavoro meccanico contro la forza di gravità durante la deviazione del pendolo; per φ piccoli si ha $R_{\min} = 1/2\ mg\cdot l\varphi^2$. Di qui

$$\langle\varphi^2\rangle = \frac{T}{mgl}.$$

8. Determinare il quadrato medio della deviazione fluttuazionale dei punti di una corda tesa.

Soluzione. Siano l la lunghezza della corda, F la forza di tensione. Consideriamo un punto che si trova alla distanza x da uno degli estremi della corda, e sia y il suo spostamento trasversale. Per determinare $\langle y^2\rangle$ dobbiamo considerare la forma di equilibrio della corda per un dato spostamento y del punto x; questi sono due segmenti di retta che congiungono i punti in cui è fissata la corda con il punto x, y. Il lavoro compiuto per una tale deformazione della corda è

$$R_{\min} = F\left(\sqrt{x^2+y^2} - x\right) + F\left[\sqrt{(l-x)^2+y^2} - (l-x)\right] \approx \frac{Fy^2}{2}\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{l-x}\right).$$

Di qui ricaviamo il quadrato medio

$$\langle y^2\rangle = \frac{T}{Fl}\,x\,(l-x).$$

9. Determinare il valore medio del prodotto degli spostamenti fluttuazionali di due diversi punti della corda.

Soluzione. Siano y_1 e y_2 gli spostamenti trasversali dei punti che si trovano alle distanze x_1 e x_2 da uno degli estremi della corda ($x_2 > x_1$). La forma di equilibrio per y_1 e y_2 assegnati, è composta di tre segmenti di retta, e il lavoro è

$$R_{\min} = \frac{F}{2}\left(y_1^2 \frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)} + y_2^2 \frac{l-x_1}{(l-x_2)(x_2-x_1)} - 2y_1y_2 \frac{1}{(x_2-x_1)}\right).$$

Applicando la formula (111,8), troviamo

$$\langle y_1 y_2 \rangle = \frac{T}{Fl} x_1 (l - x_2).$$

§ 113. *Fluttuazioni in un gas perfetto*

Per calcolare la fluttuazione quadratica media del numero di particelle di un gas perfetto ordinario, che si trovano in un volume relativamente piccolo, sostituiamo nella formula (112,13) $V = NT/P$, il che dà il seguente risultato semplice:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N. \tag{113,1}$$

La fluttuazione relativa del numero di particelle è, quindi, semplicemente uguale all'inverso della radice quadrata del numero medio di particelle

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Per calcolare la fluttuazione del numero di particelle in un gas perfetto di Bose o di Fermi, occorre utilizzare la formula (112,14) sostituendovi l'espressione (56,5) per N come funzione di μ, T, V, che si ottiene integrando la funzione di distribuzione corrispondente. Non scriveremo qui le espressioni molto laboriose così ottenute. Notiamo soltanto il seguente fatto. Abbiamo visto che in un gas di Bose a temperature $T < T_0$ (vedi § 62) la pressione non dipende dal volume; in altre parole, la sua compressibilità diventa infinita. In accordo con la formula (112,13) ne seguirebbe che anche la fluttuazione del numero di particelle diventa infinita. Questo vuol dire che, calcolando le fluttuazioni in un gas di Bose alle temperature basse, non si può trascurare l'interazione fra le sue particelle per debole che sia; se si fosse tenuto conto dell'interazione che deve esistere in ogni gas reale, si avrebbero fluttuazioni finite.

Consideriamo ora le fluttuazioni nella distribuzione delle particelle di un gas secondo i diversi stati quantistici. Prendiamo di nuovo in considerazione gli stati quantistici delle particelle (introducendo in questo concetto anche i diversi stati del loro movimento traslatorio), e siano n_k i loro numeri di occupazione.

Consideriamo l'insieme di n_k particelle che si trovano nel k-esimo stato quantistico; data l'indipendenza statistica totale di questo

sistema di particelle dalle altre particelle del gas (cfr. § 37), si può applicare ad esso la formula (112,14)

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle = T\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu}. \tag{113,2}$$

Per un gas di Fermi bisogna sostituirvi

$$\bar{n}_k = [e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1]^{-1}.$$

Derivando otteniamo

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle = \bar{n}_k(1-\bar{n}_k) \tag{113,3}$$

In modo analogo otteniamo per un gas di Bose

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle = \bar{n}_k(1+\bar{n}_k) \tag{113,4}$$

Per un gas di Boltzmann, dopo la sostituzione $\bar{n}_k = \exp[(\mu - \varepsilon_k)/T]$ si ottiene, ovviamente, la formula

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle = \bar{n}_k, \tag{113,5}$$

nella quale si trasformano sia la (113,3) che la (113,4) per $\bar{n}_k \ll 1$.

Sommiamo la formula (113,3) o la (113,4) su un gruppo di G_j stati vicini contenenti in tutto $N_j = \sum n_k$ particelle. In virtú della suddetta indipendenza statistica delle fluttuazioni dei diversi n_k, otteniamo

$$\langle(\Delta N_j)^2\rangle = G_j\bar{n}_j(1\mp\bar{n}_j) = \bar{N}_j\left(1\mp\frac{\bar{N}_j}{G_j}\right), \tag{113,6}$$

dove $\bar{n}_j$ è il valore comune dei vicini $\bar{n}_k$, e $\bar{N}_j = \bar{n}_jG_j$.

Le formule ottenute si possono applicare, in particolare, all'irraggiamento nero (gas di Bose di fotoni in equilibrio), e a tale scopo bisogna porre $\mu = 0$ nella (113,4). Consideriamo l'insieme degli stati quantistici dei fotoni (nel volume V) con valori vicini delle frequenze, compresi in un piccolo intervallo $\Delta\omega_j$; il numero di questi stati è $G_j = V\omega_j^2\Delta\omega_j/\pi^2c^3$ (vedi la (63,3)). L'energia generale dei quanti in questo intervallo di frequenze è $E_{\Delta\omega_j} = N_j\hbar\omega_j$. Moltiplicando l'espressione (113,6) per $(\hbar\omega_j)^2$ e omettendo l'indice j, otteniamo la seguente espressione per le fluttuazioni dell'energia $E_{\Delta\omega}$ dell'irraggiamento nero nel dato intervallo di frequenze $\Delta\omega$ (trovata originariamente da *A. Einstein*, 1909):

$$\langle(\Delta E_{\Delta\omega})^2\rangle = \hbar\omega\cdot E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2c^3(E_{\Delta\omega})^2}{V\omega^2\Delta\omega}. \tag{113,7}$$

PROBLEMA

Determinare $\langle(\Delta N)^2\rangle$ per un gas di elettroni a temperature piccole rispetto alla temperatura di degenerazione.

Soluzione. Calcolando $(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$, si può utilizzare l'espressione (57,3) di μ per zero assoluto. Un calcolo semplice dà

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \frac{3^{1/3}mT}{\pi^{4/3}\hbar^2}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}V.$$

§ 114. *Formula di Poisson*

Conoscendo la fluttuazione quadratica media del numero di particelle in un dato volume di gas (113,1), si può scrivere la corrispondente distribuzione di Gauss delle probabilità delle fluttuazioni di questo numero:

$$w(N)\,dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}}\exp\left\{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}\right\}\cdot dN. \qquad (114,1)$$

Ma questa formula è applicabile soltanto a piccole fluttuazioni, cioè la deviazione $N-\bar{N}$ deve essere piccola rispetto al numero stesso $\bar{N}$.

Se il volume V del gas, che abbiamo isolato, è sufficientemente piccolo, il numero di particelle in esso non è grande; è interessante allora considerare anche le fluttuazioni grandi per cui $N-\bar{N}$ diventa comparabile a $\bar{N}$. Osserviamo che questa questione ha significato soltanto per un gas di Boltzmann, poiché nei gas di Fermi o di Bose la probabilità di tali fluttuazioni può essere notevole solo in volumi cosí piccoli per cui diventano importanti le fluttuazioni quantistiche.

Per risolvere il problema posto, è piú facile procedere nel seguente modo. Siano V_0 e N_0 il volume totale del gas e il numero di particelle in esso, e V la parte del volume piccola rispetto a V_0. Siccome il gas è omogeneo, è evidente che la probabilità per una determinata particella di trovarsi nel volume V è pari semplicemente al rapporto V/V_0, e la probabilità che esso contenga contemporaneamente N determinate particelle è pari a $(V/V_0)^N$. Analogamente, la probabilità per una particella di non trovarsi nel volume V è $(V_0-V)/V_0$ e la stessa probabilità per N_0-N particelle è $(1-V/V_0)^{N_0-N}$. Quindi, la probabilità w_N che nel volume V si trovino in tutto N molecole qualsiasi è data dall'espressione

$$w_N = \frac{N_0!}{N!\,(N_0-N)!}\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N}, \qquad (114,2)$$

dove è stato introdotto un fattore che determina il numero di diversi modi possibili di scegliere N fra N_0 particelle.

Nel caso in esame, $V \ll V_0$, e il numero N, anche se può differire notevolmente dal suo valore medio $\bar{N}$, è supposto, ovviamente, piccolo rispetto al numero totale N_0 di particelle nel gas. Possiamo allora porre $N_0! \approx (N_0 - N)!\, N_0^N$ e trascurare N nell'esponente, cosicché otteniamo

$$w_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{N_0 V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

Ma $N_0 V/V_0$ non è altro che il valore medio $\bar{N}$ del numero di particelle nel volume V. Quindi abbiamo

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!}\left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

Infine, tenendo conto della nota formula

$$\lim_{n\to\infty}\left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = e^{-x},$$

sostituiamo $(1 - \bar{N}/N_0)^{N_0}$ avente un N_0 grande con $\exp(-\bar{N})$ e otteniamo finalmente la distribuzione richiesta delle probabilità nella forma [1])

$$w_N = \frac{\bar{N}^N \exp(-\bar{N})}{N!}. \tag{114,3}$$

Questa è la cosiddetta *formula di Poisson*. È facile provare che essa verifica la condizione di normalizzazione $\sum_{N=0}^{\infty} w_N = 1$.

Utilizzando questa distribuzione, calcoliamo la fluttuazione quadratica media del numero di particelle. Scriviamo

$$\langle N^2\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 w_N = \exp(-\bar{N}) \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N N}{(N-1)!} =$$

$$= \exp(-\bar{N})\left[\sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-1)!}\right] = \bar{N}^2 + \bar{N}.$$

Di qui per la fluttuazione richiesta ricaviamo il precedente valore

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle N^2\rangle - \bar{N}^2 = \bar{N}. \tag{114,4}$$

---

[1]) Per fluttuazioni piccole (in cui $|N - \bar{N}| \ll \bar{N}$, ed $\bar{N}$ è grande) questa formula si tramuta, ovviamente, nella formula (114,1). È facile convincersene utilizzando la formula asintotica di Stirling per il fattoriale di un grande numero N

$$N! = \sqrt{2\pi N}\cdot N^N \exp(-N),$$

e sviluppando $\ln w_N$ in serie di potenze di $N - \bar{N}$.

Quindi, la fluttuazione quadratica media del numero di particelle è uguale a $\bar{N}$ non soltanto per grandi valori di $\bar{N}$, ma in generale per tutti i valori possibili.

È da notare che la formula (114,3) può anche essere ricavata immediatamente dalla distribuzione di Gibbs. In accordo con quest'ultima la distribuzione di N particelle del gas, considerate simultaneamente, secondo i diversi stati quantistici è data dall'espressione

$$\exp\left\{\frac{\Omega+\mu N-\sum \varepsilon_k}{T}\right\},$$

dove $\sum \varepsilon_k$ è la somma delle energie delle singole particelle. Per ottenere la probabilità richiesta w_N, bisogna sommare questa espressione su tutti gli stati delle particelle, riferiti al dato volume V. Sommando sugli stati di ciascuna particella indipendentemente, dobbiamo, al tempo stesso, dividere il risultato per $N!$ (cfr. § 41), cosicché si ottiene

$$w_N=\frac{e^{\Omega/T}}{N!}\left(\sum_k e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right)^N=\frac{e^{\Omega/T}}{N!}\left(\sum_k \bar{n}_k\right)^N.$$

Ma la somma che qui figura non è altro che il valore medio $\bar{N}$ del numero di particelle nel volume considerato. Quindi troviamo che w_N = costante$\cdot\bar{N}^N/N!$; poi, dalla condizione di normalizzazione ricaviamo costante = exp $(-\bar{N})$ [1]) e torniamo di nuovo alla formula (114,3).

§ 115. *Fluttuazioni nelle soluzioni*

Le fluttuazioni delle grandezze termodinamiche nelle soluzioni possono essere calcolate applicando lo stesso metodo che è stato utilizzato al § 112 per lo studio delle fluttuazioni nei corpi composti di particelle identiche. I calcoli corrispondenti si semplificano notevolmente tenendo conto del seguente fatto.

Consideriamo una piccola parte della soluzione contenente un dato numero N di molecole del solvente, e proponiamoci di calcolare la fluttuazione media del numero n di molecole del soluto nella parte considerata o, che è lo stesso, la fluttuazione della concentrazione $c = n/N$. A tale scopo dobbiamo considerare l'equilibrio della soluzione, il piú completo possibile per il valore di n fuori di equilibrio (cfr. la nota alla pag. 371). L'assegnazione della concentrazione non impedisce l'equilibrio fra la piccola parte in esame e il resto della soluzione rispetto allo scambio di energia fra di essi

[1]) Cioè $\Omega = -PV = -\bar{N}T$ in accordo con l'equazione di stato di un gas perfetto.

e alla variazione dei loro volumi. La prima condizione significa (vedi § 9) che la temperatura resta costante lungo tutta la soluzione, e la seconda significa la stessa cosa per la pressione (§ 12). Quindi, per calcolare il quadrato medio $\langle(\Delta c)^2\rangle$, è sufficiente considerare le fluttuazioni della concentrazione che si verificano a temperatura e pressione costanti.

Questo fatto di per sé significa che le fluttuazioni della concentrazione, da una parte, e le fluttuazioni della temperatura e della pressione, dall'altra, sono statisticamente indipendenti; in altre parole [1]),

$$\langle \Delta T\, \Delta c\rangle = 0, \qquad \langle \Delta c\, \Delta P\rangle = 0. \tag{115,1}$$

Il lavoro minimo necessario perché il numero n cambi di Δn a pressione e temperatura costanti è, in accordo con la (96,1), $R_{\min} = \Delta\Phi - \mu'\,\Delta n$, dove μ' è il potenziale chimico del soluto. Sviluppando $\Delta\Phi$ in serie di potenze di Δn, abbiamo

$$\Delta\Phi \approx \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_{P,\,T}\Delta n + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2}\right)_{P,\,T}\frac{(\Delta n)^2}{2} = \mu'\Delta n + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,\,T}\frac{(\Delta n)^2}{2},$$

cosicché

$$R_{\min} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,\,T}(\Delta n)^2.$$

Sostituendo questa espressione nella formula generale, (112, 1) e confrontandola con la formula della distribuzione di Gauss (110,5), otteniamo la fluttuazione quadratica media del numero n

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \frac{T}{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,\,T}} \tag{115,2}$$

o, dividendo per N^2, la fluttuazione quadratica media della concentrazione

$$\langle(\Delta c)^2\rangle = \frac{T}{N\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,\,T}}. \tag{115,3}$$

Come c'era da aspettarsi (cfr. la pag. 377), questa ultima è inversamente proporzionale alla quantità di sostanza (N) nella data piccola parte della soluzione.

---

[1]) A rigore, si può convincersene applicando il metodo indicato nella nota alla pag. 377. Utilizzando la relazione termodinamica $dE = T\,dS - P\,dV + \mu'\,dn$ (per N = costante), riscriviamo la formula (96,1) come segue:

$$dR_{\min} = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV + (\mu' - \mu'_0)\,dn.$$

Si vede di qui che scegliendo come x_i le grandezze $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, $x_3 = \Delta n$, si avrà $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$, $X_3 = \Delta\mu'/T$, che sono termodinamicamente reciproche con esse. Le disuguaglianze (115,1) provengono allora da $\langle x_3 X_1\rangle = 0$, $\langle x_3 X_2\rangle = 0$.

Per le soluzioni deboli $\partial\mu'/\partial n = T/n$ la formula (115,2) dà

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = n. \tag{115,4}$$

È da sottolineare l'analogia (come c'era da aspettarsi) con la formula (113,1) per le fluttuazioni del numero di particelle in un gas perfetto.

§ 116. *Correlazione spaziale fra le fluttuazioni della densità*

L'affermazione, secondo la quale in un mezzo isotropo omogeneo (gas o liquido) tutte le posizioni delle particelle sono equiprobabili nello spazio, si riferisce a ciascuna particella presa separatamente a condizione che tutte le altre particelle possano occupare posizioni arbitrarie. È ovvio che questa affermazione non contraddice il fatto che fra le posizioni reciproche delle diverse particelle esista una certa correlazione, a seguito alla loro interazione: per esempio, considerando contemporaneamente due particelle, per una data posizione dell'una le diverse posizioni dell'altra non saranno equiprobabili.

Indichiamo con $n(\mathbf{r})$ la densità esatta (fluttuante) del numero di particelle; il prodotto $n\,dV$ è il numero di particelle che si trovano (in un dato istante) nell'elemento di volume dV. Per caratterizzare la correlazione fra le posizioni delle particelle in due punti dello spazio, introduciamo la funzione spaziale di correlazione delle fluttuazioni della densità

$$\langle\Delta n_1 \Delta n_2\rangle = \overline{n_1 n_2} - \bar{n}^2, \tag{116,1}$$

dove $\Delta n = n - \bar{n}$, e gli indici 1 e 2 distinguono i valori di $n(\mathbf{r})$ nei due punti dello spazio $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$. In un mezzo isotropo omogeneo la funzione di correlazione dipende soltanto dal valore assoluto della distanza $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ fra i due punti. Per $r \to \infty$ le fluttuazioni nei punti $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ diventano statisticamente indipendenti, cosicché la funzione di correlazione tende a zero.

Sarebbe opportuno precisare il significato della funzione di correlazione cosí introdotta applicando il seguente ragionamento. Poiché il volume dV è infinitesimo, in esso può trovarsi contemporaneamente non piú di una particella; la probabilità che questo volume contenga contemporaneamente due particelle, è una grandezza infinitesima di ordine superiore. Pertanto il numero medio di particelle $\bar{n}\,dV$ è al tempo stesso la probabilità della particella di trovarsi nell'elemento dV. Indichiamo poi con $\bar{n}w_{12}(r)\,dV_2$ la probabilità di una particella di trovarsi nell'elemento di volume dV_2 a condizione che l'elemento dV_1 contenga un'altra particella ($w_{12} \to 1$ per $r \to \infty$). Da quanto detto è evidente che il valore medio è

$$\langle n_1\,dV_1 \cdot n_2\,dV_2\rangle = \bar{n}\,dV_1 \cdot \bar{n}w_{12}\,dV_2.$$

Di qui abbiamo $\langle n_1 n_2 \rangle = w_{12}\bar{n}^2$. Tuttavia, in questa uguaglianza, valida per $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$, non si può passare al limite $\mathbf{r}_2 \to \mathbf{r}_1$, poiché nel dedurla non è stato tenuto conto che se i punti 1 e 2 coincidono, la particella in dV_1 si trova quindi anche in dV_2. È facile vedere che la relazione che ne tiene conto ha la forma

$$\langle n_1 n_2 \rangle = \bar{n}^2 w_{12} + \bar{n}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \tag{116,2}$$

Isoliamo infatti un piccolo volume ΔV e, moltiplicando la (116,2) per $dV_1\, dV_2$, integriamo su questo volume. Il termine $\bar{n}^2 w_{12}$ dà allora una piccola grandezza del secondo ordine (proporzionale a $(\Delta V)^2$); il termine contenente la funzione δ dà invece una grandezza del primo ordine $\bar{n}\,\Delta V$, come deve essere, poiché (con un'approssimazione sino alle grandezze del primo ordine) in un piccolo volume può trovarsi solo 0 o 1 particella.

È opportuno isolare il termine contenente la funzione δ dalla funzione di correlazione (116,1) e scrivere questa ultima nella forma

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \bar{n}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \bar{n}\nu(r), \tag{116,3}$$

dove

$$\nu(r) = \bar{n}\,[w_{12}(r) - 1]. \tag{116,4}$$

Chiameremo funzione di correlazione sia la grandezza iniziale $\langle \Delta n_1\, \Delta n_2 \rangle$ che la funzione $\nu(r)$ [1].

Integriamo ora l'uguaglianza (116,3) in $dV_1\, dV_2$ su un certo volume finito V. Introducendo il numero totale di particelle N in questo volume (cosicché $\bar{n}V = \bar{N}$), otteniamo

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \bar{N} + \bar{n} \int \int \nu(r)\, dV_1\, dV_2$$

oppure, passando dall'integrazione in $dV_1\, dV_2$ all'integrazione sulle coordinate di una particella e sulle coordinate relative $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$,

$$\int \nu\, dV = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} - 1. \tag{116,5}$$

Quindi, l'integrale della funzione di correlazione esteso a un certo volume si esprime mediante la fluttuazione quadratica media del numero totale di particelle in questo volume. Utilizzando per questo ultimo la formula termodinamica (112,13), si può esprimere questo integrale mediante le grandezze termodinamiche

$$\int \nu\, dV = -\frac{TN}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - 1. \tag{116,6}$$

---

[1]) La funzione $\nu(r)$ si distingue dalla funzione $\omega_{12}(r)$, introdotta al § 79, per la normalizzazione $\bar{n}\omega_{12} = \nu$.

In un gas perfetto ordinario (classico) l'integrale si annulla, come deve essere: in un tale gas non esiste nessuna correlazione fra le posizioni delle particelle, poiché fra di esse non si produce nessuna interazione: né quella diretta (come in un gas perfetto quantistico) né quella di scambio.

Viceversa, in un liquido (lontano dal punto critico) il primo termine dell'espressione (116,6) è piccolo rispetto ad uno, poiché il liquido è poco compressibile, cosicché l'integrale tende a -1 [1]. Le forze di interazione fondamentali fra le particelle del liquido hanno il raggio d'azione dell'ordine delle dimensioni molecolari a. Tenendo conto di queste forze, la funzione di correlazione $\nu(r)$ decresce con la distanza secondo una legge esponenziale con l'esponente $\sim -r/a$ [2].

Poiché le fluttuazioni della densità e della temperatura sono statisticamente indipendenti, nello studio delle fluttuazioni della densità si può ritenere costante la temperatura. È costante, per definizione, anche il volume totale del corpo. In queste condizioni il lavoro minimo necessario per far uscire il corpo dallo stato di equilibrio è pari alla variazione ΔF_{tot} della sua energia libera totale. Pertanto la probabilità della fluttuazione è

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta F_{\text{tot}}}{T}\right). \tag{116,7}$$

La variazione ΔF_{tot} legata alle fluttuazioni della densità può essere rappresentata nella forma

$$\Delta F_{\text{tot}} = \frac{1}{2}\int\int \varphi(r)\,\Delta n_1\,\Delta n_2\,dV_1\,dV_2. \tag{116,8}$$

Mostriamo come si può trovare la funzione di correlazione $\nu(r)$ a partire dalla funzione $\varphi(r)$ [3].

Considerando un corpo di volume piú grande ma finito V, sviluppiamo Δn in serie di Fourier

$$\Delta n = \sum_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \quad \Delta n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V}\int \Delta n e^{-i\mathbf{kr}}\,dV \tag{116,9}$$

(dove, essendo reale Δn, si ha $\Delta n_{-\mathbf{k}} = \Delta n_{\mathbf{k}}^*$). Sostituendo queste espressioni nella (116,8) e integrando, tutti i termini contenenti

---

[1]) Il valore -1 corrisponde all'impenetrabilità reciproca delle particelle del liquido supposte come sferette solide densamente imballate.

[2]) Tuttavia esistono anche delle forze di interazione deboli, ma di un raggio d'azione piú lungo (forze di Van der Waals). Queste forze conducono alla comparsa nella funzione di correlazione di un termine decrescente piú lentamente con la distanza (vedi volume IX).

[3]) Secondo la terminologia matematica $\varphi(\mathbf{r})$ è la derivata variazionale seconda di ΔF_{tot} rispetto a $n(\mathbf{r})$.

i prodotti $\Delta n_{\mathbf{k}}\, \Delta n_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}}$ ($\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$) si annullano e troviamo finalmente

$$\Delta F_{\text{tot}} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \varphi(k), \tag{116,10}$$

dove con la stessa lettera φ e con il nuovo argomento k è indicata la componente dello sviluppo della funzione $\varphi(r)$ in integrale di Fourier:

$$\varphi(k) = \int \varphi(r)\, e^{-i\mathbf{kr}}\, dV. \tag{116,11}$$

Poiché ciascun termine della somma (116,10) dipende solo da uno dei $\Delta n_{\mathbf{k}}$, le fluttuazioni dei diversi $\Delta n_{\mathbf{k}}$ sono statisticamente indipendenti. Ogni quadrato $|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2$ entra due volte nella somma ($\pm\mathbf{k}$), cosicché la distribuzione della probabilità delle sue fluttuazioni è data dall'espressione

$$w \backsim \exp\left\{-\frac{V}{T}\varphi(k)\,|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2\right\}.$$

Infine, tenendo conto che $|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2$ è la somma dei quadrati delle due grandezze indipendenti ($\Delta n_{\mathbf{k}}$ è complesso), ricaviamo di qui la fluttuazione quadratica media

$$\langle |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{T}{V\varphi(k)}. \tag{116,12}$$

D'altra parte, moltiplicando i due membri dell'uguaglianza (116,3) per $\exp(-i\,\mathbf{kr}) = \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)]$ e integrando di nuovo in $dV_1\, dV_2$, otteniamo

$$\langle |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{\bar{n}}{V}[1 + \nu(k)], \quad \nu(k) = \int \nu(r)\, e^{-i\mathbf{kr}}\, dV. \tag{116,13}$$

Infine, sostituendovi la (116,12), otteniamo il risultato richiesto:

$$\nu(k) = \frac{T}{\bar{n}\varphi(k)} - 1. \tag{116,14}$$

PROBLEMA

Determinare il primo termine dello sviluppo della funzione di correlazione di un gas rarefatto in serie di potenze di N/V.

Soluzione. Partiamo dalla formula (79,2). In prima approssimazione si può supporre che tutte le altre particelle, tranne due assegnate, siano molto distanti le une dalle altre e che si possa trascurarne l'interazione, cosicché integrando abbiamo V^{N-2}. Con la stessa approssimazione si può porre $F = F_{\text{perf}}$. Otteniamo finalmente

$$\nu(r) = \bar{n}\,[e^{-U(r)/T} - 1],$$

dove $U(r)$ è l'energia di interazione di due particelle del gas.

Osserviamo che la sostituzione di questa espressione nella (79,1) dà la seguente espressione per l'energia del gas:

$$E = E_{\text{perf}} + \frac{N^2}{2V^2} V \int U \left(1 + \frac{\nu}{n}\right) dV = E_{\text{perf}} + \frac{N^2}{2V} \int U e^{-U/T} dV.$$

Questo risultato è ovviamente in accordo con le formule (74,4-5) per l'energia libera di un gas debole non perfetto.

§ 117. *Correlazione fra le fluttuazioni della densità di un gas degenere*

Come è stato detto nel paragrafo precedente, in un gas perfetto classico non esiste in generale nessuna correlazione fra le posizioni delle diverse particelle. Ma in meccanica quantistica questa correlazione compare in seguito all'interazione indiretta fra le particelle del gas perfetto, dovuta al principio di simmetria delle funzioni d'onda [1]).

Il problema di determinare la funzione di correlazione in un gas degenere può essere risolto in modo piú semplice con il metodo della seconda quantizzazione (già applicato al calcolo dell'energia del gas di elettroni al § 80).

Come è noto, in questo metodo alla densità del numero di particelle corrisponde l'operatore

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^+(\mathbf{r})\,\hat{\psi}(\mathbf{r});$$

sostituendovi gli operatori ψ (80,5), esso si esprime con la somma

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma\sigma' \mathbf{p}\mathbf{p}'} \hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{p}'\sigma'} \psi^*_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r})\, \psi_{\mathbf{p}'\sigma'}(\mathbf{r}), \tag{117,1}$$

dove la sommatoria è estesa a tutti i valori degli impulsi $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$ (per le particelle libere in un volume V) e alle proiezioni dello spin σ, σ' [2]). Ma poiché le funzioni d'onda di spin corrispondenti ai diversi valori di σ sono ortogonali, sono di fatto diversi da zero soltanto i termini della somma contenenti $\sigma = \sigma'$. Nei prodotti $\psi^*_{\mathbf{p}\sigma}\psi_{\mathbf{p}'\sigma}$ i fattori spinoriali normalizzati danno uno, cosicché le funzioni d'onda si possono scrivere semplicemente come le onde piane coordinate

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \tag{117,2}$$

---

[1]) La correlazione delle fluttuazioni in un gas di Fermi è stata studiata da *V. S. Fursov* (1937), e in un gas di Bose da *A. D. Galanin* (1940).

[2]) Ricordiamo che le funzioni d'onda di una particella con spin sono degli spinori e che il prodotto delle funzioni d'onda nella (117,1) è in realtà il « prodotto scalare » degli spinori covariante e controvariante con la somma corrispondente sugli indici spinoriali che non si devono confondere con gli indici σ, σ', che indicano gli autovalori della proiezione dello spin nei dati stati.

È facile vedere che i termini diagonali della somma (117,1) ($\mathbf{p} = \mathbf{p}'$) danno esattamente la densità media $\bar{n}$: poiché l'operatore $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ è semplicemente il numero di particelle $n_{\mathbf{p}\sigma}$ in un dato stato quantistico, la somma di questi termini è

$$\frac{1}{V}\sum_{\sigma\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}\sigma} = \frac{N}{V} = \bar{n}.$$

Pertanto si può scrivere

$$\Delta\hat{n} = \hat{n}(\mathbf{r}) - \bar{n} = \sum_{\sigma\mathbf{p}\mathbf{p}'}{}' \hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}'\sigma}\psi^*_{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}'}, \qquad (117,3)$$

dove l'apice del segno di somma significa che i termini diagonali devono essere omessi. Utilizzando questa espressione, è facile calcolare il valore medio $\langle\Delta n_1\, \Delta n_2\rangle$ che ci interessa.

Il valore medio si calcola in due riprese. Prima di tutto bisogna prendere la media quantomeccanica degli stati delle particelle. Questa operazione si riduce al calcolo dell'elemento diagonale di matrice corrispondente della data grandezza. Moltiplicando i due operatori (117,3) riferiti a due diversi punti $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$, otteniamo la somma dei termini contenenti prodotti di diverso tipo degli operatori $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$, $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ presi quattro a quattro. Ma fra tutti questi prodotti hanno gli elementi diagonali di matrice soltanto quelli contenenti due coppie di operatori $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$, $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ con gli stessi indici, cioè i termini

$$\sum_{\sigma\mathbf{p}\mathbf{p}'}{}' \hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}'\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}'\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}\psi^*_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}_1)\,\psi^*_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}_2)\,\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_2)$$

Questi termini sono matrici diagonali in cui

$$\hat{a}_{\mathbf{p}'\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}'\sigma} = 1 \mp n_{\mathbf{p}'\sigma}, \quad \hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} = n_{\mathbf{p}\sigma}$$

(qui e piú avanti il segno superiore si riferisce al caso della statistica di Fermi, e quello inferiore alla statistica di Bose). Sostituendo anche le funzioni $\psi_{\mathbf{p}}$ (117,2), otteniamo

$$\frac{1}{V^2}\sum_{\sigma\mathbf{p}\mathbf{p}'}{}' (1 \mp n_{\mathbf{p}'\sigma})\, n_{\mathbf{p}\sigma} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)/\hbar}.$$

Si deve ora prendere la media di questa espressione nel senso statistico, cioè rispetto alla distribuzione d'equilibrio delle particelle nei diversi stati quantistici. Poiché le particelle appartenenti ai diversi stati quantistici si comportano indipendentemente le une dalle altre, si prende la media dei numeri $n_{\mathbf{p}\sigma}$ e $n_{\mathbf{p}'\sigma}$ in modo indipendente. Finalmente otteniamo il valore medio richiesto

$$\langle\Delta n_1\, \Delta n_2\rangle = \frac{1}{V^2}\sum_{\sigma\mathbf{p}\mathbf{p}'}{}' (1 \mp \bar{n}_{\mathbf{p}'\sigma})\, \bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)/\hbar}. \qquad (117,4)$$

Dalla sommatoria su $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$ passiamo ora, come si fa di solito, all'integrazione in $Vd^3pVd^3p'/(2\pi\hbar)^6$ (in questo caso, la condizione $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}'$ è inessenziale). L'integrale si separa in due parti, di cui la prima è

$$\sum_\sigma \int \bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)/\hbar} \frac{d^3p\, d^3p'}{(2\pi\hbar)^6}$$

L'integrazione in $d^3p'/(2\pi\hbar)^3$ dà la funzione $\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$, la cui presenza permette di porre $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = 0$ nell'espressione integranda restante; dopo di che resta

$$\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1) \sum_\sigma \int \bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \bar{n}\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1).$$

Questo è esattamente il primo termine della formula (116,3). Per la funzione di correlazione (il secondo termine della (116,3)) troviamo quindi la seguente espressione:

$$\nu(r) = \mp \frac{1}{\bar{n}} \sum_\sigma \left| \int e^{i\mathbf{pr}/\hbar} \bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right|^2. \tag{117,5}$$

In un gas in equilibrio la distribuzione delle particelle secondo gli stati quantistici è data dalla formula della distribuzione di Fermi o di Bose:

$$\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} \equiv \bar{n}_{\mathbf{p}} = [e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1]^{-1}. \tag{117,6}$$

Questi numeri non dipendono da σ; pertanto la sommatoria su σ nella (117,5) dà semplicemente il fattore $g = 2s + 1$ (s è lo spin della particella). Quindi, otteniamo finalmente la seguente formula per la funzione di correlazione [1]):

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{\bar{n}} \left| \int \frac{e^{i\mathbf{pr}/\hbar}}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \mp 1} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right|^2 \tag{117,7}$$

o, integrando sulle direzioni $\mathbf{p}$,

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{4\pi^4 \bar{n} r^2 \hbar^4} \left| \int_0^\infty \frac{\operatorname{sen}(pr/\hbar)\, p\, dp}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1} \right|^2. \tag{117,8}$$

Diamo anche la formula per i quadrati medi delle componenti di Fourier delle fluttuazioni della densità, che può essere ottenuta

---

[1]) Nel caso di un gas di Bose questa formula si riferisce soltanto a temperature che superano il punto di condensazione di Bose — Einstein (vedi il problema 4).

facilmente sostituendo $\nu(r)$ dalla (117,7) nella formula generale (116,13) e integrando sulle coordinate [1]):

$$\langle|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2\rangle = \frac{g}{V}\int \bar{n}_{\mathbf{p}}(1 \mp n_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k}})\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (117,9)$$

Dalla formula (117,7) si vede che per il gas di Fermi $\nu(r) < 0$, e per il gas di Bose $\nu(r) > 0$. In altre parole, nel gas di Bose la presenza di una particella in un certo punto aumenta la probabilità che nell'intorno di questo punto si trovi un'altra particella, cioè le particelle subiscono una particolare attrazione. Viceversa, nel gas di Fermi le particelle subiscono un'analoga repulsione (vedi l'osservazione alla fine del § 56).

In accordo con quanto detto all'inizio di questo paragrafo, nel limite classico la funzione di correlazione si annulla: per $\hbar \to 0$ la frequenza del fattore oscillante $\exp(i\mathbf{pr}/\hbar)$ dell'espressione integranda nella (117,7) aumenta indefinitamente e l'integrale tende a zero.

Per $r \to 0$ la funzione $\nu(r)$ tende al limite costante

$$\nu(0) = \mp\frac{g}{\bar{n}}\left|\int \bar{n}_{\mathbf{p}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\right|^2 = \mp\frac{\bar{n}}{g}. \qquad (117,10)$$

Applichiamo la formula (117,8) al gas di Fermi quando $T = 0$. In questo caso, la funzione di distribuzione è una funzione a gradini: $\bar{n}_{\mathbf{p}} = 1$ per $p < p_F$ e $\bar{n}_{\mathbf{p}} = 0$ per $p > p_F$, dove $p_F = \hbar(6\pi^2\bar{n}/g)^{1/3}$ è l'impulso al contorno. Otteniamo quindi

$$\nu(r) = -\frac{g}{4\pi^4\hbar^4\bar{n}r^2}\left|\int_0^{p_F} p\,\mathrm{sen}\,\frac{pr}{\hbar}\,dp\right|^2.$$

Consideriamo distanze non troppo piccole supponendo $p_F r/\hbar \gg 1$. Partendo da questa ipotesi, calcoliamo l'integrale e conserviamo solo il termine con potenza piú piccola di $1/r$:

$$\nu(r) = -\frac{3\hbar}{2\pi^{42}p_F r^4}\cos^2\frac{p_F r}{\hbar}.$$

Il quadrato del coseno varia rapidamente negli intervalli Δr, piccoli rispetto alle distanze in esame. Prendendo la media di un tale intervallo, otteniamo

$$\nu(r) = -\frac{3\hbar}{4\pi^2 p_F r^4}. \qquad (117,11)$$

---

[1]) Non confondere le componenti di Fourier delle fluttuazioni della densità di un gas $\Delta n_{\mathbf{k}}$ con i numeri di occupazione $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ degli stati quantistici delle particelle!

PROBLEMI

1. Determinare il quadrato medio delle componenti di Fourier (con piccoli vettori d'onda: $k \ll p_F/\hbar$) delle fluttuazioni della densità in un gas di Fermi per $T = 0$.

Soluzione. L'espressione integranda nella (117,9) è diversa da zero (ed è pari a uno) soltanto nei punti in cui $\bar{n}_{\mathbf{p}} = 1$, $\bar{n}_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k}} = 0$, cioè nei punti appartenenti a una sfera di raggio p_F e, al tempo stesso, non appartenenti a una sfera dello stesso raggio con centro spostato di $\hbar\mathbf{k}$. Calcolando il volume di questo dominio per $\hbar k \ll p_F$, otteniamo

$$\langle |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{\pi g k p_F^2}{(2\pi)^3 \hbar^2 V} = \frac{3k\hbar}{4p_F} \frac{\bar{n}}{V}.$$

2. Determinare la funzione di correlazione per un gas di Fermi a temperature basse rispetto alla temperatura di degenerazione.

Soluzione. Poniamo nell'integrale (117,8) $\mu \approx \varepsilon_F = p_F^2/2m$ e trasformiamolo come segue:

$$I = \int_0^\infty \frac{p \operatorname{sen} \frac{pr}{\hbar}\, dp}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/T}+1} = -\hbar \frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\cos(pr/\hbar)\, dp}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/T}+1}.$$

Integriamo per parti, quindi introduciamo la nuova variabile di integrazione $x = p_F(p - p_F)/mT$. Essendo T piccola, l'espressione integranda decresce rapidamente al crescere di $|x|$, e pertanto l integrale in dx si può estendere da $-\infty$ a $+\infty$:

$$I = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{sen}\left(\frac{p_F}{\hbar} r + \lambda x r\right) \frac{dx}{(e^x+1)(e^{-x}+1)} =$$

$$= -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\operatorname{sen}(p_F r/\hbar)}{r} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda r x} \frac{dx}{(e^x+1)(e^{-x}+1)} \right\}$$

(dove $\lambda = mT/\hbar p_F$). L'integrale ottenuto si riduce, sostituendo $(e^x + 1)^{-1} = u$, ad un integrale B di Eulero, e si ottiene finalmente

$$I = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\pi\lambda}{\operatorname{sh}(\pi\lambda r)} \operatorname{sen} \frac{p_F r}{\hbar} \right\}.$$

Per distanze $r \gg \hbar/p_F$, prendendo la media del quadrato del coseno variante rapidamente, si ottiene finalmente

$$\nu(r) = -\frac{3(mT)^2}{4\hbar p_F^3 r^2} \operatorname{sh}^{-2}\left(\frac{\pi m T r}{\hbar p_F}\right)^2.$$

Per $T \to 0$ questa formula diventa la (117,11). In un dominio asintotico in cui $rp_F/\hbar$ è grande non soltanto rispetto a uno, ma anche rispetto a ε_F/T, abbiamo

$$\nu(r) = -\frac{3(mT)^2}{\hbar p_F^3 r^2} \exp\left(-\frac{2\pi m T r}{\hbar p_F}\right).$$

3. Determinare la funzione di correlazione per un gas di Bose per grandi distanze ($r \gg \hbar/\sqrt{mT}$) a temperature superiori al punto iniziale T_0 di condensazione di Bose — Einstein, ma vicine a questo punto.

Soluzione. Nell intorno del punto T_0 il potenziale chimico $|\mu|$ è piccolo (vedi problema del § 62). L'integrale della (117,7) (indichiamolo con I) è definito dal dominio dei valori piccoli di p: $\varepsilon/T \sim p^2/mT \sim |\mu|/T \ll 1$. Quindi, sviluppando l'espressione integranda in ε e μ, troviamo [1])

$$I \approx T \int \frac{e^{i\mathbf{pr}/\hbar}}{p^2/2m+|\mu|} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{mT}{2\pi\hbar^2 r} \exp\left\{-r\frac{(2m|\mu|)^{1/2}}{\hbar}\right\}.$$

Otteniamo alla fine

$$\nu(r) = \frac{gm^2T^2}{4\pi^2\bar{n}\hbar^4 r^2} \exp\left\{-r\frac{2(2m|\mu|)^{1/2}}{\hbar}\right\}.$$

4. Determinare la funzione di correlazione di un gas di Bose per $T < T_0$.

Soluzione. Per $T < T_0$ la parte finita del numero di particelle ($N_{\varepsilon=0}$) si trova in stati con $\mathbf{p} = 0$ (condensato). Tornando all'espressione (117,4), bisogna preliminarmente (prima di passare dalla sommatoria all'integrazione) isolarvi i termini in $\mathbf{p}$ o $\mathbf{p}'$ nulli, tenendo inoltre conto che il numero di particelle in ciascuno degli stati quantistici con $\mathbf{p} = 0$ è $n_{\mathbf{p}=0} = N_{\varepsilon=0}/g$. Dopo questa operazione la somma si trasforma come nel testo e al posto della (117,7) si ottiene

$$\nu(r) = \frac{2n_0}{\bar{n}} I + \frac{g}{\bar{n}} I^2, \qquad I = \int e^{i\mathbf{pr}/\hbar} \bar{n}_{\mathbf{p}} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

(dove $n_0 = N_{\varepsilon=0}/g$); il valore $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ è dato dalla formula della distribuzione di Bose con $\mu = 0$:

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = [e^{\varepsilon/T} - 1]^{-1}.$$

A distanze $r \gg \hbar/\sqrt{mT}$ l'integrale è $I = mT/2\pi\hbar^2 r$ (formula del problema precedente con $\mu = 0$), cosicché si ha

$$\nu(r) = \frac{mTn_0}{\pi\bar{n}\hbar^2 r} + \frac{gm^2T^2}{4\pi^2\bar{n}\hbar^4 r^2};$$

si può trascurare il secondo termine se soltanto T non è troppo vicina a T_0 (cosicché n_0 non è troppo piccolo). In caso contrario, a distanze $r \ll \hbar/\sqrt{mT}$ l'integrale è

$$I \approx \int \bar{n}_{\mathbf{p}} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\bar{n} - n_0}{g},$$

cosicché

$$\nu(r) \approx \nu(0) = \frac{\bar{n}^2 - n_0^2}{g\bar{n}}.$$

---

[1]) Abbiamo utilizzato la formula della trasformazione di Fourier

$$\int \frac{e^{-\varkappa r}}{r} e^{-i\mathbf{kr}} dV = \frac{4\pi}{\varkappa^2 + k^2}, \quad \int \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{\varkappa^2 + k^2} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{e^{-\varkappa r}}{4\pi r},$$

che si ottiene osservando che la funzione $\varphi = e^{-\varkappa r}/r$ verifica l'equazione differenziale

$$\Delta\varphi - \varkappa^2\varphi = -4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

Moltiplicando i due membri di questa equazione per $e^{-i\mathbf{kr}}$ e integrando su tutto lo spazio (e l'integrale di $e^{-i\mathbf{kr}}\Delta\varphi$ si calcola per parti due volte), si ottiene il risultato richiesto.

È da notare che l'integrale $\int \nu \, dV$ per un gas di Bose, quando $T < T_0$, è divergente, e quindi il calcolo mediante la formula (116,5) condurrebbe a un valore infinito della fluttuazione del numero di particelle, come è stato già detto al § 113.

§ 118. *Correlazione fra le fluttuazioni nel tempo*

Consideriamo una grandezza fisica che caratterizza un sistema isolato in equilibrio termodinamico o una sua parte (nel primo caso, questa grandezza non deve essere per definizione costante per il sistema isolato, come, per esempio, l'energia). Questa grandezza subisce nel tempo piccole variazioni fluttuando attorno al suo valore medio. Indichiamo di nuovo con $x(t)$ la differenza fra questa grandezza e il suo valore medio (cosicché $\overline{x} = 0$).

Fra i valori di $x(t)$ nei diversi istanti esiste una certa correlazione; ciò vuol dire che il valore di x in un determinato istante t influisce sulle probabilità dei suoi diversi valori in un altro istante t'. Analogamente alla correlazione spaziale studiata nei paragrafi precedenti, si può caratterizzare la correlazione temporale con il valore medio del prodotto $\langle x(t)\, x(t')\rangle$. La media è intesa qui come di solito nel senso statistico, cioè come la media sulle probabilità di tutti i valori che la grandezza x può assumere negli istanti t e t'. Come è stato detto ancora nel § 1, una tale media statistica è equivalente alla media rispetto al tempo, nel caso in esame sul tempo nel dato intervallo $t' - t$. La grandezza cosí ottenuta

$$\varphi(t'-t) = \langle x(t)\, x(t')\rangle \tag{118,1}$$

dipende soltanto dalla differenza $t' - t$; si può quindi scrivere questa definizione anche nella forma

$$\varphi(t) = \langle x(0)\, x(t)\rangle. \tag{118,2}$$

Al tendere all'infinito della differenza temporale la correlazione, evidentemente, scompare e, di conseguenza, la funzione $\varphi(t)$ tende a zero. È da notare anche che in virtú dell'evidente simmetria della definizione (118,1) rispetto alla permutazione di t e t', la funzione $\varphi(t)$ è pari:

$$\varphi(t) = \varphi(-t). \tag{118,3}$$

Considerando la grandezza $x(t)$ come funzione del tempo, intendiamo con questo che essa si comporta classicamente. La definizione scritta si può però rappresentare anche in forma applicabile alle grandezze quantistiche. A tale scopo occorre considerare al posto della grandezza x il suo operatore $\hat{x}(t)$ (di Heisenberg) dipendente dal tempo. Gli operatori $\hat{x}(t)$ e $\hat{x}(t')$ che si riferiscono ai diversi

istanti sono in generale non commutativi, e la funzione di correlazione deve essere determinata ora come

$$\varphi(t'-t)=\frac{1}{2}\langle\hat{x}(t)\,\hat{x}(t')+\hat{x}(t')\,\hat{x}(t)\rangle, \tag{118,4}$$

dove la media è presa su uno stato quantistico esatto [1]).

Supponiamo che la grandezza x sia tale che l'assegnazione di un suo determinato valore (che ne supera notevolmente la fluttuazione media $\langle x^2\rangle^{1/2}$) potrebbe caratterizzare un certo stato di equilibrio incompleto. In altre parole, il tempo di rilassamento, affinché si stabilisca un equilibrio incompleto per un dato x, è supposto minore del tempo di rilassamento necessario perché la stessa grandezza x assuma un valore di equilibrio. Questa condizione è soddisfatta da un grande insieme di grandezze che presentano un interesse fisico. Le fluttuazioni di tali grandezze le chiameremo fluttuazioni *quasi-stazionarie* [2]). Piú avanti in questo paragrafo si considerano fluttuazioni di questo tipo e, inoltre, la grandezza x è supposta classica [3]).

Supponiamo anche che nel processo di avvicinamento all'equilibrio completo non si verifichino altre deviazioni dall'equilibrio del sistema, il che richiederebbe l'introduzione di nuove grandezze. In altre parole, ad ogni istante lo stato del sistema è ben determinato dal valore di x (il caso piú generale sarà esaminato al paragrafo seguente).

Supponiamo che la grandezza x abbia a un certo istante t un valore grande rispetto alla fluttuazione media, cioè che il sistema sia sostanzialmente fuori di equilibrio. Si può affermare allora che negli istanti successivi il sistema tenderà allo stato di equilibrio e, quindi, il valore di x diminuirà. In virtú delle ipotesi fatte, la velocità di variazione della grandezza x ad ogni istante sarà completamente determinata dal valore della stessa x in questo istante: $\dot{x}=\dot{x}(x)$. Se il valore di x si può considerare ancora piccolo, si può sviluppare $\dot{x}(x)$ in serie di potenze di x e limitarsi al termine lineare

$$\frac{dx}{dt}=-\lambda x, \tag{118,5}$$

---

[1]) Ricordiamo ancora una volta che in accordo con i princípi della statistica il risultato della media non dipende dal fatto che essa sia eseguita sulla funzione d'onda esatta dello stato stazionario del sistema o statisticamente mediante la distribuzione di Gibbs. L'unica differenza è che, nel primo caso, il risultato è espresso in funzione dell'energia del corpo, e nel secondo caso, come funzione della sua temperatura.

[2]) Questo termine è piú appropriato che quello « fluttuazioni termodinamiche » usato nell'edizione precedente del libro.

[3]) Le formule finali per le fluttuazioni quasi-stazionarie delle grandezze quantistiche si ricavano dalle formule per le grandezze classiche con un semplice cambiamento che sarà dato al § 124 (vedi la (124,19)).

dove λ è una costante positiva; in questo sviluppo è assente il termine dell'ordine zero, poiché nell'equilibrio completo (cioè per $x = 0$) la velocità dx/dt si deve annullare. L'equazione (118,5) è l'« equazione del moto » macroscopica linearizzata di un sistema fuori di equilibrio che ne descrive il processo di rilassamento (la cui natura fisica dipende interamente dalla natura della grandezza x). La costante $1/\lambda$ determina l'ordine di grandezza del tempo di rilassamento necessario perché si stabilisca l'equilibrio completo.

Introduciamo la grandezza $\xi_x(t)$ definita come il valore medio di x all'istante $t > 0$ se all'istante precedente $t = 0$ essa ha avuto un determinato valore x; un tale valore medio è in generale diverso da zero. È evidente che la funzione di correlazione $\varphi(t)$ può essere scritta mediante la funzione $\xi_x(t)$ nella forma

$$\varphi(t) = \langle x\xi_x(t)\rangle, \tag{118,6}$$

dove la media è presa soltanto sulle probabilità dei diversi valori di x all'istante iniziale $t = 0$.

Per i valori di ξ_x grandi rispetto alla fluttuazione media segue dall'equazione (118,5) che

$$\frac{d\xi_x(t)}{dt} = -\lambda\xi_x(t), \qquad t > 0. \tag{118,7}$$

Tenendo conto che la grandezza $\xi_x(t)$ ha carattere di un valore medio, si deve ritenere che questa equazione è valida anche per valori arbitrariamente piccoli di ξ_x. Integrando l'equazione e tenendo presente che, per definizione, $\xi_x(0) = x$, otteniamo

$$\xi_x(t) = xe^{-\lambda t}$$

e, infine, sostituendo nella (118,6), otteniamo la formula che definisce la funzione di correlazione temporale

$$\varphi(t) = \langle x^2\rangle e^{-\lambda t}.$$

Tuttavia, la formula cosí scritta si riferisce soltanto al caso in cui $t > 0$, poiché nel dedurla (l'equazione (118,7)) è stato supposto che l'istante t seguisse dopo $t = 0$. Tenendo conto, fra l'altro, che la funzione $\varphi(t)$ è pari, si può scrivere finalmente

$$\varphi(t) = \langle x^2\rangle e^{-\lambda|t|} = \frac{1}{\beta} e^{-\lambda|t|} \tag{118,8}$$

($\langle x^2\rangle$ dalla (110,5)), applicabile al caso dei t sia positivi che negativi. Questa funzione ammette per $t = 0$ due derivate diverse. Questa proprietà è dovuta al fatto che stiamo considerando intervalli di tempo grandi rispetto al tempo necessario perché si stabilisca l'equilibrio incompleto (equilibrio per un dato x). È impossibile nei limiti della teoria « quasi-stazionaria » considerare degli intervalli di tempo minori, poiché questo condurrebbe, ovviamente, all'uguaglianza

$d\varphi/dt = 0$ per $t = 0$, come deve essere per ogni funzione pari di t con una derivata continua.

Si può formulare la teoria esposta anche in un'altra forma che può fornire un certo vantaggio.

L'equazione $\dot{x} = -\lambda x$ per la grandezza stessa x (e non per il suo valore medio ξ_x) è valida, come è stato già detto, soltanto per dei valori di x grandi rispetto alla fluttuazione media. Per valori arbitrari di x scriviamo $\dot{x}$ nella forma

$$\dot{x} = -\lambda x + y \tag{118,9}$$

che è la definizione della nuova grandezza y. Malgrado che, riguardate di per sé, le oscillazioni di y non cambino nel tempo, per i valori grandi di x (nel senso suindicato) esse diventano grandezze relativamente piccole, talché y può essere trascurata nell'equazione (118,9). La grandezza y cosí introdotta nell'equazione (118,9) (detta *forza casuale*) deve essere considerata come sorgente di fluttuazioni della grandezza x. Allora la funzione di correlazione della forza casuale $\langle y(0)\, y(t)\rangle$ deve essere assegnata in modo tale che essa conduca al risultato (118,8) per $\langle x(0)\, x(t)\rangle$. A tale scopo si deve porre

$$\langle y(0)\, y(t)\rangle = 2\lambda \langle x^2\rangle \delta(t) = \frac{2\lambda}{\beta} \delta(t). \tag{118,10}$$

È facile convincersene scrivendo la soluzione dell'equazione (118,9)

$$x(t) = e^{-\lambda t} \int_{-\infty}^{t} y(\tau)\, e^{\lambda\tau}\, d\tau,$$

e prendendo la media del prodotto $x(0)\, x(t)$, rappresentandolo prima in forma di un integrale doppio.

Il fatto che l'espressione (118,10) si annulli per $t \neq 0$ significa che i valori della grandezza $y(t)$ non sono messi in correlazione nei diversi istanti. È ovvio che in realtà questa affermazione è approssimata e significa soltanto che i valori di $y(t)$ sono correlati solo durante gli intervalli di tempo dell'ordine del tempo necessario per lo stabilirsi dell'equilibrio incompleto (equilibrio per un dato x), che nella teoria esposta, come è stato già detto, è supposto trascurabile.

§ 119. *Correlazione temporale fra le fluttuazioni di piú grandezze*

I risultati ottenuti nel paragrafo precedente si possono generalizzare alle fluttuazioni in cui piú grandezze $x_1, x_2, \ldots, x_n$ deviano contemporaneamente dai loro valori di equilibrio. Supporremo di nuovo che da queste grandezze siano sottratti i loro valori di equilibrio cosicché tutti i valori medi sono $\overline{x_i} = 0$.

Le funzioni di correlazione fra le fluttuazioni di queste grandezze sono definite (nella teoria classica) come

$$\varphi_{ik}(t'-t) = \langle x_i(t')\, x_k(t)\rangle. \tag{119,1}$$

Già in virtú di questa stessa definizione, esse godono della proprietà di simmetria evidente:

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t). \tag{119,2}$$

Esiste però un'altra proprietà di simmetria delle funzioni di correlazione avente un significato fisico profondo. Essa compare come conseguenza della simmetria delle equazioni della meccanica, che descrivono il movimento delle particelle del corpo, rispetto all'inversione del tempo [1]). Data questa simmetria, è assolutamente indifferente che la media di una delle grandezze x_i e x_k sia presa all'istante t e dell'altra all'istante successivo t' o viceversa. Pertanto $\langle x_i(t')\, x_k(t)\rangle = \langle x_i(t)\, x_k(t')\rangle$, cioè

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ik}(-t). \tag{119,3}$$

Dalle due proprietà (119,2-3) risulta anche che $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(t)$.

In questa conclusione è supposto tacitamente che le grandezze stesse x_i siano tali da restare invariate al cambiare del segno del tempo. Ma esistono anche grandezze che cambiano di segno per inversione del tempo (per esempio, grandezze proporzionali alle velocità di certi movimenti macroscopici). Se entrambe le grandezze x_i e x_k godono di questa proprietà, la relazione (119,3) rimarrà sempre valida. Se invece una delle due grandezze cambia di segno e l'altra resta invariata, la simmetria rispetto all'inversione del tempo significa che $\langle x_i(t')\, x_k(t)\rangle = -\langle x_i(t)\, x_k(t')\rangle$, cioè

$$\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ik}(-t). \tag{119,4}$$

Ne segue, assieme alla (119,2), che $\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ki}(t)$.

Come nel paragrafo precedente, supporremo ora che le fluttuazioni siano quasi-stazionarie, che i valori delle grandezze $x_1, \ldots, x_n$ (che superano i limiti delle loro fluttuazioni medie) determinino cioè un certo stato macroscopico di equilibrio incompleto. Nel processo di avvicinamento all'equilibrio completo le grandezze x_i variano nel tempo; si suppone che l'insieme delle funzioni $x_i(t)$ caratterizzi completamente questo processo e che non vi si verifichi nessun'altra deviazione dall'equilibrio. In questo caso, le velocità di variazione delle grandezze x_i in ogni stato fuori di equilibrio sono funzioni dei valori $x_1, \ldots, x_n$ in questo stato:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, \ldots, x_n). \tag{119,5}$$

---

[1]) Si suppone che il sistema non si trovi in un campo magnetico e non ruoti come un insieme (cfr. piú avanti § 120).

Se il sistema si trova in uno stato relativamente vicino all'equilibrio (cioè se le grandezze x_i si possono ritenere piccole), si possono sviluppare le funzioni (119,5) in serie di potenze di x_i a meno dei termini del primo ordine scrivendole cioè in forma delle somme lineari

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik} x_k \tag{119,6}$$

con i coefficienti costanti λ_{ik} [1]); queste espressioni generalizzano l'equazione (118,5).

Di qui si può passare alle equazioni per le funzioni di correlazione come abbiamo fatto al § 118. Introduciamo i valori medi $\xi_i(t)$ delle grandezze x_i all'istante $t > 0$, essendo dati i valori di tutti gli $x_1, x_2, \ldots$ all'istante precedente $t = 0$ (per brevità, questi stessi valori sono omessi nella notazione $\xi_i(t)$). Queste grandezze verificano le stesse equazioni della (119, 6):

$$\dot{\xi}_i = -\lambda_{ik} \xi_k, \tag{119,7}$$

e non soltanto per grandi valori di $\xi_i(t)$ (rispetto alle fluttuazioni medie) ma anche per quelli arbitrariamente piccoli. La funzione di correlazione si ottiene da $\xi_i(t)$ moltiplicando per $x_l = x_l(0)$ e prendendo la media sulle probabilità dei diversi valori x_l: $\varphi_{il}(t) = \langle \xi_i(t)\, x_l \rangle$. Eseguendo questa operazione con l'equazione (119, , otteniamo

$$\frac{d}{dt} \varphi_{il}(t) = -\lambda_{ik} \varphi_{kl}(t), \qquad t > 0 \tag{119,8}$$

(l'indice l in questo sistema di equazioni è il termine noto).

Come è stato già detto, le equazioni (119,6) rappresentano esattamente le « equazioni del moto » macroscopiche linearizzate di un sistema fuori di equilibrio, che ne descrivono il processo di rilassamento. Si vede che il sistema di equazioni per le funzioni di correlazione fra le fluttuazioni si ottiene sostituendo in queste « equazioni del moto » alle grandezze $x_i(t)$ le funzioni $\varphi_{il}(t)$ con l'indice « noto » l che assume tutti i valori da 1 a n. Le equazioni cosí ottenute si riferiscono all'istante $t > 0$ e vanno integrate con la « condizione iniziale »

$$\varphi_{ik}(0) = \langle x_i(0)\, x_k(0) \rangle \equiv \langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1} \tag{119,9}$$

(i valori medi $\langle x_i x_k \rangle$ devono essere uguali ai loro noti valori (111,9)). Per istanti $t < 0$, invece, le funzioni di correlazione sono definite a partire dalle loro proprietà di simmetria.

---

[1]) Come al § 111, con gli indici latini ripetuti due volte si intende la sommatoria da 1 a n.

§ 120. *Simmetria dei coefficienti cinetici*

Torniamo di nuovo alle equazioni macroscopiche (119,6) che descrivono il rilassamento di un sistema fuori di equilibrio [1]):

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik} x_k. \tag{120,1}$$

Queste equazioni godono di una simmetria profonda la quale però diventa esplicita soltanto se i secondi membri sono espressi non mediante le stesse grandezze macroscopiche x_i (le cui velocità di variazione figurano nei primi membri delle equazioni), ma mediante le loro « coniugate termodinamiche »

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} \tag{120,2}$$

introdotte già nel § 111. Nello stato di equilibrio l'entropia del sistema è massima, cosicché tutte le X_i sono nulle. Per x_1, x_2, ... diverse da zero ma relativamente piccole (cioè negli stati debolmente fuori di equilibrio del sistema) le grandezze X_i possono essere espresse in forma di funzioni lineari:

$$X_i = \beta_{ik} x_k. \tag{120,3}$$

I coefficienti costanti β_{ik} rappresentano delle derivate prime di X_i, cioè derivate seconde di S; pertanto

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}. \tag{120,4}$$

Esprimendo le grandezze x_i nella (120,3) mediante le grandezze X_i e sostituendole nella (120,1), si ottengono equazioni di rilassamento nella forma

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k, \tag{120,5}$$

dove

$$\gamma_{ik} = \lambda_{il} \beta^{-1}_{lk} \tag{120,6}$$

sono delle costanti, dette *coefficienti cinetici*. Dimostriamo ora il *principio di simmetria dei coefficienti cinetici*, detto anche *principio di Onsager* (1931) secondo il quale

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{120,7}$$

---

[1]) Nelle applicazioni si incontrano dei casi in cui l'equilibrio completo cui si avvicina dipende da certi parametri esterni (per esempio, dal volume, da un campo esterno, ecc.), essi stessi variando lentamente nel tempo; contemporaneamente variano anche i valori di equilibrio (valori medi) delle grandezze in questione. Se questa variazione è sufficientemente lenta, si possono utilizzare come prima tutte le relazioni date, con questa sola differenza che i valori medi x_i non si possono supporre sempre nulli; indicandoli con $x_i^{(0)}$ si dovrà scrivere al posto della (120,1)

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik} (x_k - x_k^{(0)}). \tag{120,1a}$$

La dimostrazione è basata sul fatto indicato al paragrafo precedente che le stesse equazioni (120,1) o (120,5) sono soddisfatte da grandezze le quali caratterizzano le fluttuazioni in un sistema in equilibrio. E precisamente, introduciamo i valori medi $\xi_i(t)$ della grandezza fluttuante x_i e i valori medi $\Xi_i(t)$ della grandezza X_i all'istante t, essendo dati i valori di tutte le grandezze $x_1, x_2, \ldots$ all'istante $t = 0$; allora si ha

$$\dot{\xi}_i = -\gamma_{ik}\Xi_k \quad (t > 0). \tag{120,8}$$

Utilizziamo ora la simmetria delle fluttuazioni (nel sistema in equilibrio) rispetto all'inversione del tempo; essa si esprime con la relazione (119,3) che si può scrivere nella forma

$$\langle x_i(t)\, x_k(0)\rangle = \langle x_i(0)\, x_k(t)\rangle \tag{120,9}$$

o, mediante le grandezze $\xi_i(t)$,

$$\langle \xi_i(t)\, x_k\rangle = \langle x_i \xi_k(t)\rangle, \tag{120,10}$$

dove la media si prende sulle probabilità dei diversi valori di tutte le x_i all'istante $t = 0$. Deriviamo questa uguaglianza rispetto a t e sostituiamo le derivate $\dot{\xi}_i$ prese dalla (120,8):

$$\gamma_{il}\langle \Xi_l(t)\, x_k\rangle = \gamma_{kl}\langle x_i \Xi_l(t)\rangle.$$

Per $t = 0$, le grandezze Ξ_l coincidono, evidentemente, con $X_l(0)$; quindi, ponendo $t = 0$ in questa uguaglianza, otteniamo

$$\gamma_{il}\langle X_l x_k\rangle = \gamma_{kl}\langle X_l x_i\rangle,$$

dove i due fattori nei prodotti medi si prendono allo stesso istante. Ma in base alla (111,8), questi fattori medi sono $\langle X_l x_k\rangle = \delta_{lk}$ e si arriva cosí al risultato richiesto (120,7) [1]. A

Tuttavia, per quanto riguarda questo risultato, sono da fare le seguenti osservazioni. Per dimostrarlo, è stata utilizzata soprattutto la simmetria delle equazioni della meccanica rispetto al tempo. Ma la formulazione di questa simmetria cambia alquanto nel caso di fluttuazioni in un corpo rotante uniformemente e di un corpo che si trova in un campo magnetico esterno. E precisamente, in questo caso la simmetria rispetto al cambiamento del segno del tempo si verifica soltanto se contemporaneamente cambia di segno la velocità angolare della rotazione $\mathbf{\Omega}$ o il campo magnetico $\mathbf{H}$. Quindi, per

[1]) A scanso di equivoci, vogliamo mettere in guardia contro l'uso al posto della (120,9) della relazione (119,2) secondo la quale $\langle x_i(0)\, x_k(t)\rangle = \langle x_i(-t)\, x_k(0)\rangle$. Può sembrare che derivando questa uguaglianza rispetto a t e ponendo poi $t = 0$ si possa ottenere (utilizzando la (120,9)) $\langle \dot{x}_i x_k\rangle = 0$. Ma in realtà, nell'approssimazione considerata le funzioni $\varphi_{ik}(t)$ (cosí come $\varphi(t)$ al § 118) ammettono nel punto $t = 0$ due derivate diverse: per $t \to +0$ e per $t \to -0$.

i coefficienti cinetici, dipendenti in questo caso da Ω o da $\mathbf{H}$ come parametri, si avranno le relazioni

$$\gamma_{ik}(\Omega) = \gamma_{ki}(-\Omega), \quad \gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}). \tag{120,11}$$

Nel dedurre, si è supposto inoltre che le grandezze x_i e x_k restassero invariate nell'inversione temporale. La relazione (120,9) e, quindi, il risultato (120,7) restano validi anche nel caso in cui le due grandezze cambiano simultaneamente di segno all'invertire del tempo (sono ambedue proporzionali a certe velocità macroscopiche). Se una delle grandezze x_i, x_k cambia di segno e l'altra resta invariata, per la deduzione occorre partire dalla (119,4) e non dalla (119,3), e il principio di simmetria dei coefficienti cinetici si scrive

$$\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}. \tag{120,12}$$

Risultati analoghi sono validi anche per i coefficienti cinetici ζ_{ik} che figurano nelle equazioni di rilassamento, rappresentate nella forma « termodinamicamente reciproca » rispetto alle equazioni (120,5):

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik}x_k, \quad \zeta_{ik} = \beta_{il}\lambda_{lk}. \tag{120,13}$$

I coefficienti ζ_{ik} godono delle stesse proprietà di simmetria che γ_{ik}. Si può convincersene con una deduzione analoga, ma la cosa è evidente a priori, data la corrispondenza reciproca fra le grandezze x_i e X_i (vedi la nota alla pag. 372).

Se tutte le grandezze $x_1, x_2, \ldots, x_n$ si comportano in un modo uguale rispetto all'inversione del tempo (cosicché la matrice delle grandezze γ_{ik} è completamente simmetrica), le velocità $\dot{x}_i$ possono essere rappresentate nella forma delle derivate

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}, \quad f = \frac{1}{2}\gamma_{ik}X_iX_k \tag{120,14}$$

di una funzione quadratica delle grandezze X_i, costruita sui coefficienti γ_{ik}.

La funzione f è importante poiché determina la velocità di variazione dell'entropia del sistema S. Infatti, abbiamo

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i = -X_i\dot{x}_i = X_i\frac{\partial f}{\partial X_i},$$

e in quanto f è una funzione quadratica di X_i, in accordo con il teorema di Eulero otteniamo

$$\dot{S} = 2f. \tag{120,15}$$

Avvicinandosi all'equilibrio l'entropia cresce tendendo a un massimo. Pertanto la forma quadratica f deve essere essenzialmente positiva; si pongono cosí determinate condizioni ai coefficienti γ_{ik}. La

funzione f può anche essere espressa mediante le grandezze x_i; in questo caso, le sue derivate danno le velocità $\dot{X}_i$:

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad f = \frac{1}{2}\zeta_{ik}x_i x_k. \tag{120,16}$$

È ovvio allora che si ha sempre $\dot{S} = -x_i\dot{X}_i = 2f$.

Per il sistema composto di corpi che si trovano in un mezzo esterno si può trasformare la (120,15) utilizzando il fatto che il cambiamento dell'entropia di un sistema isolato, quando si verifica una deviazione dall'equilibrio, è pari a $-R_{\min}/T_0$, dove $R_{\min}$ è il lavoro minimo necessario per trasportare il sistema dall'equilibrio nel dato stato (vedi la (20,8)) [1]. Ponendo anche $R_{\min} = \Delta E - T_0\,\Delta S + P_0\,\Delta V$ (dove E, S, V si riferiscono al corpo, e T_0 e P_0 sono la temperatura e la pressione del mezzo), otteniamo

$$\dot{E} - T_0\dot{S} + P_0\dot{V} = -2fT_0. \tag{120,17}$$

In particolare, se la deviazione dall'equilibrio si verifica a temperatura e pressione costanti (uguali a T_0 e P_0), si ha

$$\dot{\Phi} = -2fT, \tag{120,18}$$

e a temperatura e volume costanti:

$$\dot{F} = -2fT. \tag{120,19}$$

§ 121. *Funzione di dissipazione*

Il movimento macroscopico dei corpi immersi in un mezzo esterno è accompagnato generalmente da processi irreversibili di attrito che conducono in fin dei conti all'arresto del movimento. L'energia cinetica dei corpi si trasforma allora in calore o, come si dice, *si dissipa*.

È ovvio che non si può studiare un tale movimento dal punto di vista meccanico puro; in quanto l'energia del movimento macroscopico si trasforma in energia di agitazione termica delle molecole del corpo e del mezzo, un tale studio richiederebbe di scrivere le equazioni del moto per tutte queste particelle. Pertanto per scrivere le equazioni del moto nel mezzo, che contengano soltanto le coordinate macroscopiche dei corpi, occorre riferirsi alla statistica.

---

[1]) Grazie a questo rapporto fra il cambiamento dell'entropia e $R_{\min}$ si può scrivere la definizione delle grandezze X_i anche nella forma

$$X_i = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i} \tag{120,2a}$$

che è talvolta piú comoda che la definizione (120,2) (cfr. la (22,7)).

Ma questo problema non può essere risolto in forma generale. Poiché il movimento interno degli atomi del corpo dipende non soltanto dal movimento del corpo al dato istante, ma anche dalla storia di questo movimento, le equazioni del moto comprenderanno, in generale, non soltanto le coordinate macroscopiche dei corpi $Q_1, Q_2, \ldots, Q_s$ e le loro derivate prime e seconde rispetto al tempo, ma anche tutte le derivate di ordine superiore (piú precisamente, funzioni $Q_i(t)$ di un certo operatore integrale). È ovvio che in questo caso non esiste funzione di Lagrange per il movimento macroscopico del sistema, e le equazioni del moto per diversi casi avranno carattere diverso.

Le equazioni del moto possono essere scritte in forma generale nel caso in cui si può supporre che assegnando le coordinate Q_i e le velocità $\dot{Q}_i$ lo stato del sistema sia determinato completamente al dato istante e che le derivate di ordine superiore si possano trascurare (bisogna stabilire in ogni caso concreto il criterio che permette di considerare piccole queste derivate). Inoltre, riterremo sufficientemente piccole le velocità stesse Q_i in modo da poterne trascurare le potenze superiori. Infine, supponiamo che il movimento consista di piccole oscillazioni attorno a determinati stati di equilibrio, caso con cui si ha di solito a che fare; conveniamo allora di considerare le coordinate Q_i tali da avere nell'equilibrio $Q_i = 0$. L'energia cinetica del sistema $K(Q_i)$ sarà allora una funzione quadratica delle velocità $\dot{Q}_i$ indipendente dalle coordinate stesse Q_i; l'energia potenziale $U(\dot{Q}_i)$, invece, legata all'azione delle forze esterne, sarà una funzione quadratica delle coordinate Q_i.

Introduciamo gli impulsi generalizzati P_i definendoli, come di solito, mediante

$$P_i = \frac{\partial K(\dot{Q}_i)}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{121,1}$$

Queste uguaglianze definiscono gli impulsi in forma di combinazioni lineari delle velocità. Partendo da queste uguaglianze, esprimiamo le velocità mediante gli impulsi e, sostituendo nell'energia cinetica, otterremo questa ultima come funzione quadratica degli impulsi· saranno valide allora le eguaglianze

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i}. \tag{121,2}$$

Trascurando completamente gli effetti di dissipazione, le eguasioni del moto diventano le equazioni ordinarie della meccanica secondo le quali le derivate degli impulsi rispetto al tempo sono uguali alle forze generalizzate corrispondenti:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i}. \tag{121,3}$$

È da notare anzitutto che le equazioni (121,2-3) sono in accordo formale con il principio di simmetria dei coefficienti cinetici se con le grandezze $x_1, x_2, \ldots, x_{2s}$, introdotte nel § 120, sono intese le coordinate Q_i e gli impulsi P_i. Infatti, il lavoro minimo, necessario per ridurre i corpi dallo stato di quiete nelle posizioni di equilibrio alle posizioni Q_i con impulsi P_i, è $R_{\min} = K(P_i) + U(Q_i)$. Quindi, le derivate

$$X_{Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial Q_i}, \quad X_{P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial K}{\partial P_i},$$

fungeranno da grandezze $X_1, X_2, \ldots, X_{2s}$ (vedi la nota alla pag. 406) e le equazioni (121,2-3) corrisponderanno alle relazioni (120,5); inoltre,

$$\gamma_{Q_i P_i} = -T = -\gamma_{P_i Q_i}$$

in accordo con la regola (120,12) (abbiamo qui a che fare con il caso in cui una grandezza, (Q_i), resta invariata al cambiare del segno del tempo, mentre l'altra, (P_i), cambia di segno).

In accordo con le relazioni generali (120,5) possiamo ora scrivere le equazioni del moto, tenendo conto dei processi di dissipazione; aggiungiamo ai secondi membri delle uguaglianze (121,2-3) certe combinazioni lineari supplementari delle grandezze X_{Q_i}, X_{P_i} in modo tale che sia verificata la simmetria richiesta dei coefficienti cinetici. Tuttavia, è facile vedere che le uguaglianze (121,2) devono restare invariate; infatti, queste uguaglianze rappresentano una semplice conseguenza della definizione degli impulsi (121,1) che non ha niente a che vedere con la presenza o meno di processi di dissipazione. Abbiamo stabilito cosí che alle uguaglianze (121,3) si possono aggiungere combinazioni lineari soltanto delle grandezze X_{P_i} (cioè delle derivate $\partial K/\partial P_i$); in caso contrario, la simmetria dei coefficienti cinetici viene meno.

Otteniamo quindi un sistema di uguaglianze della forma

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik}\frac{\partial K}{\partial P_k},$$

dove i coefficienti costanti γ_{ik} sono legati dalle relazioni

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{121,4}$$

Sostituendo $\partial K/\partial P_k = \dot{Q}_k$, scriviamo finalmente

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik}\dot{Q}_k \tag{121,5}$$

Questo è il sistema di equazioni del moto richiesto. Si vede che la presenza di processi di dissipazione conduce, nell'approssimazione considerata, alla comparsa di *forze di attrito* supplementari che dipendono linearmente dalle velocità. Date le relazioni (121,4), possiamo scrivere queste forze nella forma delle derivate rispetto alle velocità corrispondenti di una funzione quadratica

$$f = \frac{1}{2} \sum_{i,\,k} \gamma_{ik} \dot{Q}_i \dot{Q}_k, \tag{121,6}$$

detta *funzione di dissipazione*. Allora

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{121,7}$$

Introducendo la lagrangiana $L = K - U$, possiamo scrivere queste equazioni del moto nella forma

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = -\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} \tag{121,8}$$

che differisce dalla forma ordinaria delle equazioni di Lagrange per la presenza, a secondo membro, della derivata della funzione di dissipazione.

La presenza dell'attrito implica una diminuzione dell'energia meccanica completa $(K + U)$ dei corpi in movimento. In accordo con i risultati generali del § 120, la velocità di questa diminuzione è data dalla funzione di dissipazione. Poiché le notazioni qui e al § 120 sono un po' differenti, dimostriamolo di nuovo. Abbiamo

$$\frac{d}{dt}(K+U) = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial K}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \dot{Q}_i \right) = \sum_i \dot{Q}_i \left(\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)$$

o, sostituendo la (121,7) e tenendo presente che la funzione di dissipazione è quadratica,

$$\frac{d}{dt}(K+U) = -\sum_i \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} = -2f, \tag{121,9}$$

come si doveva dimostrare.

Indichiamo per concludere, che in presenza di un campo magnetico esterno le equazioni del moto hanno sempre la forma (121,5), con la sola differenza che al posto della (121,4) si avrà

$$\gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}).$$

Ne segue che non esisterà funzione di dissipazione le cui derivate determinino le forze di attrito; pertanto le equazioni del moto non si possono scrivere nella forma (121,7).

§ 122. *Decomposizione spettrale delle fluttuazioni*

Introduciamo la decomposizione spettrale di una grandezza fluttuante $x(t)$ partendo dalle formule ordinarie dello sviluppo di Fourier:

$$x_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)\, e^{i\omega t}\, dt, \tag{122,1}$$

e viceversa

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122,2}$$

E da notare che l'integrale (122,1) è effettivamente divergente poiché $x(t)$ non tende a zero per $|t| \to \infty$. Ma questa circostanza è inessenziale per le deduzioni formali successive il cui scopo è di calcolare i quadrati medi finiti a priori [1]).

Sostituendo la (122,2) nella definizione della funzione di correlazione (118,1), otteniamo

$$\varphi(t'-t) = \langle x(t')\, x(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int \langle x_\omega x_{\omega'}\rangle\, e^{-i(\omega t+\omega' t')} \frac{d\omega\, d\omega'}{(2\pi)^2}. \tag{122,3}$$

Perché l'integrale a secondo membro dell'uguaglianza sia funzione solo della differenza $t - t'$, l'espressione integranda deve contenere la funzione δ di $\omega + \omega'$, cioè deve essere

$$\langle x_\omega x_{\omega'}\rangle = 2\pi\, (x^2)_\omega\, \delta(\omega + \omega'). \tag{122,4}$$

Questa relazione si deve considerare come definizione di una grandezza indicata qui con il simbolo $(x^2)_\omega$. Benché le grandezze x_ω siano complesse, le $(x^2)_\omega$ sono, evidentemente, reali. Infatti, l'espressione (122,4) è diversa da zero soltanto per $\omega' = -\omega$ e simmetrica rispetto alla permutazione di ω e ω'; pertanto $(x^2)_\omega = (x^2)_{-\omega}$; peraltro il passaggio a grandezze coniugate complesse significa che ω cambia segno, cioè che si scambia ω con ω'.

Sostituendo la (122,4) nella (122,3) ed eliminando la funzione δ con integrazione in $d\omega$, troviamo

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega\, e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122,5}$$

---

[1]) Nell'introdurre la decomposizione spettrale delle fluttuazioni utilizziamo qui il metodo di *S. M. Rytov* (1969).

In particolare, $\varphi(0)$ è il quadrato medio della grandezza fluttuante

$$\langle x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega \frac{d\omega}{2\pi} = \int_0^{\infty} 2\,(x^2)_\omega \frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122,6}$$

Vediamo che la densità spettrale del quadrato medio della fluttuazione coincide esattamente con la grandezza $(x^2)_\omega$ (o con $2\,(x^2)_\omega$ se l'integrale è esteso soltanto alle frequenze positive). Questa stessa grandezza è anche la componente di Fourier della funzione di correlazione, in accordo con la (122,5). Viceversa,

$$(x^2)_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{122,7}$$

In queste formule la grandezza $x(t)$ è supposta classica. Nel caso di una grandezza quantistica, la decomposizione (122,1-2) deve rirsirife all'operatore $\hat{x}(t)$ che dipende dal tempo, e la definizione della densita spettrale $(x^2)_\omega$ si scrive non piú nella forma (122,4), bensí

$$\frac{1}{2}\langle \hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega\rangle = 2\pi\,(x^2)_\omega\, \delta(\omega+\omega'). \tag{122,8}$$

Al § 118 è stata ricavata l'espressione (118,8) per la funzione di correlazione delle fluttuazioni quasi-stazionarie di una grandezza. Un'integrazione elementare fornisce il seguente risultato per la sua decomposizione spettrale:

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{\lambda - i\omega} + \frac{1}{\lambda + i\omega}\right] = \frac{2\lambda}{\beta\,(\omega^2+\lambda^2)}. \tag{122,9}$$

In accordo con il significato fisico dell'approssimazione corrispondente alle fluttuazioni quasi-stazionarie, questa espressione è applicabile soltanto a frequenze piccole rispetto all'inverso del tempo in cui si stabilisce l'equilibrio incompleto.

Nei termini della forza casuale $y(t)$ introdotta alla fine del § 118 la dipendenza temporale della grandezza fluttuante x è descritta dall'equazione $\dot{x} = -\lambda x + y$. Moltiplicando questa equazione per $e^{i\omega t}$ e integrando in dt nei limiti da $-\infty$ a $+\infty$ (dove il termine $\dot{x}e^{i\omega t}$ va integrato per parti [1])), otteniamo $(\lambda - i\omega)x_\omega = y_\omega$. È chiaro di qui che bisogna porre

$$(y^2)_\omega = (\omega^2+\lambda^2)\,(x^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta}. \tag{122,10}$$

[1]) In questo caso i termini contenenti $x(\pm\infty)$ si devono omettere; la loro comparsa è dovuta alla divergenza suindicata degli integrali (122,1). Dal punto di vista formale, questi termini non hanno nessuna importanza per il calcolo della media $\langle y_\omega y_{\omega'}\rangle$, poiché sono finiti per $\omega' = -\omega$ e possono essere trascurati rispetto al termine principale della funzione δ.

Si può, ovviamente, ricavare questa espressione immediatamente dalla (118,10). Alla presenza della funzione $\delta(t)$ nella (118,10) corrisponde l'indipendenza di $(y^2)_\omega$ da ω nella (122,10).

Queste formule si generalizzano direttamente alle fluttuazioni contemporanee di piú grandezze termodinamiche $x_1, x_2, \ldots$ Le funzioni di correlazione corrispondenti $\varphi_{ik}(t)$ sono state definite al § 119. Le componenti della loro decomposizione spettrale sono definite come segue:

$$(x_i x_k)_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ik}(t)\, e^{i\omega t}\, dt \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \langle x_i(t)\, x_k(0)\rangle\, e^{i\omega t}\, dt, \qquad (122,11)$$

e al posto della (122,4) abbiamo

$$\langle x_{i\omega} x_{k\omega'}\rangle = 2\pi\, (x_i x_k)_\omega\, \delta(\omega + \omega') \qquad (122,12)$$

(nelle notazioni $(x_i x_k)_\omega$ è importante l'ordine dei fattori!).

Il cambiamento del segno del tempo è equivalente alla sostituzione $\omega \to -\omega$ nella decomposizione spettrale, la quale, a sua volta, significa la coniugazione complessa delle grandezze $(x_i x_k)_\omega$. Pertanto l'uguaglianza $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t)$ (119,2) significa che

$$(x_i x_k)_\omega = (x_k x_i)_{-\omega} = (x_k x_i)^*_\omega. \qquad (122,13)$$

Quanto alla simmetria delle fluttuazioni rispetto all'inversione del tempo, espressa dalle uguaglianze (119,3) o (119,4), essa si scrive nei termini della decomposizione spettrale come segue:

$$(x_i x_k)_\omega = \pm\, (x_i x_k)_{-\omega} = \pm\, (x_i x_k)^*_\omega, \qquad (122,14)$$

dove i segni $+$ o $-$ si riferiscono rispettivamente ai casi in cui le grandezze stesse x_i e x_k si comportano allo stesso modo o diversamente nei confronti dell'inversione del tempo; nel primo caso, quindi, la grandezza $(x_i x_k)_\omega$ è reale e simmetrica rispetto agli indici i e k, nel secondo caso, immaginaria e antisimmetrica.

Al § 119 è stato scritto il sistema di equazioni (119,8) cui sono subordinate le funzioni di correlazione delle fluttuazioni quasi-stazionarie. Queste equazioni si risolvono facilmente mediante la decomposizione spettrale.

Poiché le equazioni (119,8) si riferiscono soltanto agli istanti t positivi, eseguiamo su di esse una trasformazione « unilaterale » di Fourier: moltiplichiamo le equazioni per $e^{i\omega t}$ e integriamo in dt da 0 a ∞. Allora il termine $e^{i\omega t}\, \dot{\varphi}_{il}(t)$ si integra per parti; tenendo conto che $\varphi_{il}(\infty) = 0$, otteniamo

$$-\varphi_{il}(0) - i\omega\, (x_i x_l)^{(+)}_\omega = -\lambda_{ik}\, (x_k x_l)^{(+)}_\omega,$$

dove abbiamo posto

$$(x_i x_l)_\omega^{(+)} = \int_0^\infty \varphi_{il}(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{122,15}$$

Il valore $\varphi_{il}(0)$ è dato dalla « condizione iniziale » (119,9); pertanto

$$(\lambda_{ik} - i\omega\delta_{ik})\,(x_k x_l)_\omega^{(+)} = \beta_{il}^{-1}$$

ossia

$$(\zeta_{ik} - i\omega\beta_{ik})\,(x_k x_l)_\omega^{(+)} = \delta_{il},$$

dove al posto dei coefficienti λ_{ik} abbiamo introdotto (data la simmetria) i piú comodi coefficienti cinetici $\zeta_{ik} = \beta_{il}\lambda_{lk}$ (vedi la (120,13)). La soluzione di questo sistema di equazioni algebrico è

$$(x_k x_l)_\omega^{(+)} = (\zeta - i\omega\beta)_{kl}^{-1},$$

dove l'esponente -1 significa che si calcola la matrice inversa.

D'altra parte, le componenti della decomposizione spettrale (122,11), che ci interessano, si esprimono in funzione delle componenti dello sviluppo « unilaterale » (122,15) con le uguaglianze

$$(x_i x_k)_\omega = (x_i x_k)_\omega^{(+)} + (x_k x_i)_\omega^{(+)*}; \tag{122,16}$$

è facile convincersene rappresentando l'integrale esteso da $-\infty$ a $+\infty$ in forma di somma di due integrali (da $-\infty$ a 0, e da 0 a $+\infty$), sostituendo nel primo $t \to -t$ e utilizzando la proprietà di simmetria (119,2). Quindi, troviamo finalmente

$$(x_i x_k)_\omega = (\zeta - i\omega\beta)_{ik}^{-1} + (\zeta + i\omega\beta)_{ki}^{-1}. \tag{122,17}$$

Poiché le matrici di ζ_{ik} e β_{ik} godono delle proprietà di simmetria, le grandezze (122,17) godono automaticamente delle proprietà (122,13) o (122,14) [1]).

I risultati ottenuti si possono rappresentare in un'altra forma introducendo nelle equazioni di rilassamento delle « forze casuali », cosí come è stato fatto alla fine del § 118 per una sola grandezza fluttuante. In questo caso, le proprietà di correlazione di queste forze si formulano in modo particolarmente semplice introducendole nelle equazioni scritte mediante le grandezze reciprocamente termodinamiche, come è stato fatto nella (120,5) o (120,13). Cosí, intro-

---

[1]) La matrice delle grandezze β_{ik} è sempre simmetrica. Ma se certe grandezze x_i e x_k si comportano diversamente nei confronti dell'inversione del tempo, allora si ha corrispondentemente $\beta_{ik} = 0$. Questo segue dal fatto che β_{ik} è il coefficiente del prodotto $x_i x_k$ nella forma quadratica (111,1) che determina la variazione dell'entropia quando vi è una deviazione dall'equilibrio. Poiché l entropia è invariante rispetto all'inversione del tempo e il prodotto $x_i x_k$ cambia di segno, l'entropia non può contenere questo termine, cioè deve essere $\beta_{ik} = 0$.

ducendo nelle equazioni (120,13) le forze casuali Y_i, scriviamole nella forma

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik} x_k + Y_i; \tag{122,18}$$

si possono trascurare le grandezze Y_i quando x_i superano le loro fluttuazioni medie. Analogamente a quanto è stato fatto per la deduzione della (122,10), dopo un semplice calcolo otteniamo la seguente formula per la decomposizione spettrale delle funzioni di correlazione delle forze casuali:

$$(Y_i Y_k)_\omega = \zeta_{ik} + \zeta_{ki}. \tag{122,19}$$

Come nella (122,10), queste grandezze non dipendono dalla frequenza.

Se invece introduciamo le forze casuali y_i nelle equazioni (120,5),

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k + y_i, \tag{122,20}$$

per la loro funzione di correlazione si ottiene una formula analoga

$$(y_i y_k)_\omega = \gamma_{ik} + \gamma_{ki}. \tag{122,21}$$

Questa formula è evidente senza nuovi calcoli se teniamo di nuovo conto della corrispondenza reciproca fra le grandezze x_i e X_i (vedi la nota alla pag. 372). Il vantaggio delle formule (122,19) e (122,21) è che in esse figurano le componenti delle matrici stesse ζ_{ik} e γ_{ik} e non delle loro inverse [1]).

Come esempio di applicazione delle formule ottenute, consideriamo le fluttuazioni di un oscillatore unidimensionale. In altre parole, consideriamo un corpo che si trova in quiete nello stato di equilibrio ($Q = 0$), ma capace di compiere piccole oscillazioni secondo una certa coordinata macroscopica Q. Grazie alle fluttuazioni, la coordinata Q subirà effettivamente delle deviazioni dal valore $Q = 0$. Il quadrato medio di questa deviazione è determinato immediatamente a partire dal coefficiente della forza quasi-elastica agente sul corpo quando esso declina.

Scriviamo l'energia potenziale dell'oscillatore nella forma

$$U = \frac{m\omega_0^2}{2} Q^2,$$

dove m è la sua « massa » (cioè il coefficiente di proporzionalità fra l'impulso generalizzato P e la velocità $\dot{Q}$: $P = m\dot{Q}$), e ω_0 la

---

[1]) L'indipendenza delle espressioni (122,19) e (122,21) dalla frequenza significa (come nel caso della formula (122,10) per una grandezza fluttuante) che le funzioni di correlazione stesse $\langle Y_i(t)\, Y_k(0)\rangle$ e $\langle y_i(t)\, y_k(0)\rangle$ contengono la funzione δ del tempo. Quindi

$$\langle y_i(t)\, y_k(0)\rangle = (\gamma_{ik} + \gamma_{ki})\, \delta(t). \tag{122,21a}$$

frequenza delle oscillazioni libere (in assenza di attrito). Allora la fluttuazione quadratica media (vedi il problema 7 del § 112) sarà

$$\langle Q^2\rangle = \frac{T}{m\omega_0^2}. \tag{122,22}$$

Eseguiamo la decomposizione spettrale delle fluttuazioni della coordinata per il caso generale in cui le oscillazioni sono accompagnate dall'attrito.

Le equazioni del moto di un oscillatore con attrito sono

$$\dot{Q} = \frac{P}{m}, \tag{122,23}$$

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma\frac{P}{m}, \tag{122,24}$$

dove $-\gamma P/m = -\gamma\dot{Q}$ è la forza di attrito. Come è stato spiegato al § 121, se Q e P sono considerate come le grandezze x_1 e x_2, allora le corrispondenti X_1 e X_2 saranno $m\omega_0^2 Q/T$ e P/mT. Le equazioni 122,23-24) fungono allora da relazioni $\dot{x}_i = -\gamma_{ik}X_k$, cosicché

$$\gamma_{11} = 0, \quad \gamma_{12} = -\gamma_{21} = -T, \quad \gamma_{22} = \gamma T.$$

Per applicare queste equazioni alle fluttuazioni, riscriviamo la (122,24) nella forma

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \frac{\gamma}{m}P + y. \tag{122,25}$$

Quanto all'equazione (122,23) che è la definizione dell'impulso, essa deve essere lasciata immutata. In accordo con la formula (122,21) ricaviamo immediatamente la densità spettrale delle fluttuazioni della forza casuale

$$(y^2)_\omega = 2\gamma_{22} = 2\gamma T. \tag{122,26}$$

Infine, per trovare $(Q^2)_\omega$ richiesta, scriviamo sostituendo $P = m\dot{Q}$ nella (122,25)

$$m\ddot{Q} + \gamma\dot{Q} + m\omega_0^2 Q = y\ ^{1)}. \tag{122,27}$$

Moltiplicando questa equazione per $e^{i\omega t}$ e integrando rispetto al tempo, troviamo

$$(-m\omega^2 - i\omega\gamma + m\omega_0^2)\,Q_\omega = y_\omega,$$

da cui finalmente

$$(Q^2)_\omega = \frac{2\gamma T}{m^2(\omega^2-\omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \tag{122,28}$$

---

[1]) Considerando la (122,27) come un'« equazione di moto » dell'oscillatore fluttuante, y è detta *forza aleatoria* agente sull'oscillatore.

§ 123. *Suscettività generalizzata*

È impossibile ottenere una formula generale per la decomposizione spettrale delle fluttuazioni che sia analoga alla formula (122,9) per le fluttuazioni quasi-stazionarie. Tuttavia, in alcuni casi risulta possibile legare le proprietà delle fluttuazioni alle grandezze che caratterizzano il comportamento del corpo sotto l'azione esterna. In questo caso possono entrare in gioco sia le fluttuazioni delle grandezze classiche che delle grandezze di natura quantistica.

Le grandezze fisiche di questa categoria hanno la proprietà secondo la quale per ciascuna di esse esiste un'azione esterna tale che viene descritta dalla comparsa nell'operatore di Hamilton del corpo di un operatore di perturbazione della forma

$$\hat{V} = -\hat{x} f(t), \tag{123,1}$$

dove $\hat{x}$ è l'operatore della data grandezza fisica, e la *forza* perturbatrice *generalizzata* f è una data funzione del tempo.

Il valore medio quantomeccanico $\bar{x}$ è diverso da zero in presenza di tale perturbazione (mentre nello stato di equilibrio, in assenza di perturbazione, $\bar{x} = 0$) e può essere rappresentato nella forma $\hat{\alpha} f$, dove $\hat{\alpha}$ è l'operatore lineare integrale la cui azione sulla funzione $f(t)$ è data dalla formula

$$\bar{x}(t) = \hat{\alpha} f = \int_0^\infty \alpha(\tau) f(t-\tau)\, d\tau, \tag{123,2}$$

dove $\alpha(\tau)$ è una funzione del tempo dipendente dalle proprietà del corpo. Il valore $\bar{x}$ all'istante t può, ovviamente, dipendere dai valori della forza f soltanto negli istanti antecedenti (e non successivi); l'espressione (123,2) verifica questa condizione. La grandezza $\bar{x}(t)$ si dice *risposta* del sistema alla perturbazione esterna.

Ogni perturbazione dipendente dal tempo può essere ridotta mediante lo sviluppo di Fourier a un insieme di componenti monocromatiche dipendenti dal tempo come $e^{-i\omega t}$. Sostituendo nella (123,2) f e $\hat{x}$ nella forma $f_\omega e^{-i\omega t}$ e $\bar{x}_\omega e^{-i\omega t}$, otteniamo una relazione fra le componenti della forza e della risposta nella forma

$$\bar{x}_\omega = \alpha(\omega) f_\omega, \tag{123,3}$$

dove la funzione $\alpha(\omega)$ è definita come segue:

$$\alpha(\omega) = \int_0^\infty \alpha(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{123,4}$$

L'assegnazione di questa funzione determina completamente il comportamento del corpo sotto l'azione di una data perturbazione. Chia-

meremo $\alpha(\omega)$ *suscettività generalizzata* [1]). Questa grandezza gioca il ruolo fondamentale nella teoria che esponiamo, poiché, come vedremo, le fluttuazioni della grandezza x si esprimono mediante questa grandezza [2]).

In generale, la funzione $\alpha(\omega)$ è complessa. Indichiamone le parti reale e immaginaria con α' e α'':

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega). \tag{123,5}$$

Si vede immediatamente dalla definizione (123,4) che

$$\alpha(-\omega) = \alpha^*(\omega). \tag{123,6}$$

Separandovi le parti reale e immaginaria, troviamo

$$\alpha'(-\omega) = \alpha'(\omega), \quad \alpha''(-\omega) = -\alpha''(\omega), \tag{123,7}$$

cioè $\alpha'(\omega)$ è la funzione pari della frequenza, e $\alpha''(\omega)$ la funzione dispari. Per $\omega = 0$ la funzione $\alpha''(\omega)$ cambia di segno passando per zero (o, in certi casi, per l'infinito).

Bisogna sottolineare che la proprietà (123,6) esprime semplicemente il fatto che la risposta $\bar{x}$ deve essere reale per ogni forza f reale. Se $f(t)$ è una funzione monocromatica pura ed è data dall'espressione reale

$$f(t) = \operatorname{Re} f_0 e^{-i\omega t} = \frac{1}{2}[f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}], \tag{123,8}$$

allora, applicando l'operatore α a ciascuno dei due termini, otteniamo

$$\bar{x} = \frac{1}{2}[\alpha(\omega) f_0 e^{-i\omega t} + \alpha(-\omega) f_0^* e^{i\omega t}]; \tag{123,9}$$

la condizione di realtà di questa espressione coincide con la (123,6).

Nel limite $\omega \to \infty$ la funzione $\alpha(\omega)$ tende al limite reale finito α_∞. Per fissare le idee, supporremo piú avanti che questo limite sia nullo; il caso α_∞ diverso da zero richiede soltanto di portare alcune correzioni inessenziali in certe formule che saranno ricavate piú avanti.

Il cambiamento dello stato del corpo sotto l'azione della « forza » f è accompagnato dall'assorbimento (dissipazione) dell'energia; la perturbazione esterna serve da sorgente di questa energia che, assorbita dal corpo, si trasforma in calore interno. Anche questa dissi-

---

[1]) A titolo di esempio diciamo che f può rappresentare un campo elettrico e x il momento di dipolo elettrico acquisito dal corpo in questo campo. Allora α è la polarizzabilità elettrica del corpo.

[2]) La grandezza $\alpha(\omega)$ cosí definita risulta piú comoda che l'*impedenza generalizzata* $Z(\omega) = -1/i\omega\alpha(\omega)$ che talvolta si usa e rappresenta il coefficiente della relazione $f_\omega = Z(\omega)(\dot{\bar{x}})_\omega$.

pazione può essere espressa in funzione della grandezza α. A tale scopo utilizziamo l'uguaglianza

$$\frac{dE}{dt} = \overline{\frac{\partial H}{\partial t}},$$

secondo la quale la derivata temporale dell'energia media del corpo è pari al valore medio della derivata temporale parziale dell'operatore di Hamilton del corpo (vedi § 11). Poiché nell'operatore di Hamilton soltanto la perturbazione $\hat{V}$ dipende esplicitamente dal tempo, abbiamo

$$\frac{dE}{dt} = -\bar{x}\frac{df}{dt}. \tag{123,10}$$

Questa relazione gioca un ruolo importante nelle applicazioni della teoria esposta. Se conosciamo l'espressione per la variazione dell'energia in uno o in un altro processo concreto, confrontandola con la (123,10) possiamo stabilire la grandezza che funge da « forza » f rispetto alla variabile x che ci interessa.

Sostituendo $\bar{x}$ e f dalle (123,8-9) nella (123,10) e prendendo la media sul tempo, otteniamo il valore medio dell'energia dissipata (nell'unità di tempo) nel sistema sotto l'azione della perturbazione monocromatica; indichiamo questo valore con Q. I termini contenenti exp $(\pm 2i\omega t)$ si annullano quando si prende la media, e troviamo [1])

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha^* - \alpha)\,|f_0|^2 = \frac{\omega}{2}\alpha''(\omega)\,|f_0|^2. \tag{123,11}$$

Si vede di qui che la parte immaginaria della suscettività determina la dissipazione dell'energia. Poiché ogni processo reale è sempre accompagnato da una certa dissipazione ($Q > 0$), arriviamo a un'importante conclusione che per tutti i valori positivi della variabile ω la funzione α'' è diversa da zero e positiva.

Risulta possibile ottenere certe relazioni generali per la funzione $\alpha(\omega)$ utilizzando l'apparato matematico della teoria delle funzioni di variabile complessa. Considereremo ω come variabile complessa ($\omega = \omega' + i\omega''$) e studieremo le proprietà della funzione $\alpha(\omega)$ nel semipiano superiore di questa variabile. Dalla defini-

[1]) Se si tratta non di una funzione monocromatica pura $f(t)$, bensí di una perturbazione agente durante un intervallo di tempo limitato ($f \to 0$ per $|t| \to \infty$), la dissipazione completa dell'energia per tutto il tempo è espressa in funzione delle componenti di Fourier della perturbazione dall'integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} Q\,dt = -\int_{-\infty}^{\infty} i\omega\alpha(\omega)\,|f_\omega|^2\frac{d\omega}{2\pi} = \int_0^{\infty} 2\omega\alpha''(\omega)\,|f_\omega|^2\frac{d\omega}{2\pi}.$$

zione (123,4) e dalla finitezza di $\alpha(t)$ per tutti i t positivi segue che $\alpha(\omega)$ è una funzione monodroma in tutto il semipiano superiore e non diventa in nessun punto di questo semipiano infinita, cioè non ammette punti singolari. Infatti, per $\omega'' > 0$, l'espressione integranda nella (123,4) contiene il fattore esponenzialmente decrescente $\exp(-t\omega'')$, e poiché la funzione $\alpha(t)$ è finita in tutto il dominio di integrazione, l'integrale è convergente. La funzione $\alpha(\omega)$ non ha singolarità neanche sull'asse reale stesso ($\omega'' = 0$), ad eccezione, forse, dell'origine delle coordinate [1]). È utile richiamare l'attenzione sul fatto che la conclusione secondo la quale la funzione $\alpha(\omega)$ non ammette punti singolari nel semipiano superiore, è dal punto di vista fisico la conseguenza del principio di causalità. Il significato di questo principio è che nella (123,2) si integra soltanto rispetto al tempo antecedente all'istante dato t e, come risultato, nella formula (123,4) il dominio di integrazione si estende da 0 a ∞ (e non da $-\infty$ a $+\infty$).

Inoltre, dalla definizione (123,4) è evidente che

$$\alpha(-\omega^*) = \alpha^*(\omega). \tag{123,12}$$

Questa è la relazione (123,6) generalizzata che si riferisce ai valori reali di ω. In particolare, per i valori immaginari puri di ω abbiamo $\alpha(i\omega'') = \alpha^*(i\omega'')$, vale a dire che la funzione $\alpha(\omega)$ è reale sull'asse immaginario.

Dimostriamo il seguente teorema: la funzione $\alpha(\omega)$ non assume valori reali in nessun punto finito del semipiano superiore, tranne i punti dell'asse immaginario; su questo ultimo, invece, $\alpha(\omega)$ decresce monotonamente da un determinato valore positivo $\alpha_0 > 0$ per $\omega = i0$ fino a zero per $\omega = i\infty$. In particolare, ne conseguirà che la funzione $\alpha(\omega)$ non ha zeri nel semipiano superiore.

Per dimostrare [2]), utilizziamo il noto teorema della teoria delle funzioni di variabile complessa, secondo il quale l'integrale

$$\frac{1}{2\pi i}\int \frac{d\alpha(\omega)}{d\omega}\,\frac{d\omega}{\alpha(\omega)-a}, \tag{123,13}$$

esteso ad un contorno chiuso C, è pari alla differenza fra il numero di zeri e il numero di poli della funzione $\alpha(\omega) - a$ nel dominio limitato da questo contorno. Sia a un numero reale, e come C prendiamo il contorno formato dall'asse reale e dal semicerchio chiuso all'infinito nel semipiano superiore (fig. 53). Supponiamo prima che α_0 sia un valore finito. Poiché nel semipiano superiore la funzione

[1]) Nel semipiano inferiore la definizione (123,4) è inapplicabile poiché l'integrale è divergente. Pertanto la funzione $\alpha(\omega)$ può essere definita nel semipiano inferiore soltanto come il prolungamento analitico dell'espressione (123,4) dal semipiano superiore. In questo dominio la funzione $\alpha(\omega)$ ha, in generale, dei punti singolari.

[2]) La dimostrazione citata appartiene a *N. N. Meiman*.

$\alpha(\omega)$ e, quindi, $\alpha(\omega) - a$ non hanno poli, l'integrale scritto dà semplicemente il numero di zeri della differenza $\alpha - a$, cioè il numero di punti in cui $\alpha(\omega)$ assume il valore reale a.

Per calcolare l'integrale, scriviamolo nella forma

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{C'}\frac{d\alpha}{\alpha - a},$$

dove si integra sul contorno C' nel piano della variabile complessa α, che è l'immagine del contorno C del piano ω. Tutto il semicerchio infinitamente lontano è riprodotto nel punto $\alpha = 0$, e l'origine delle

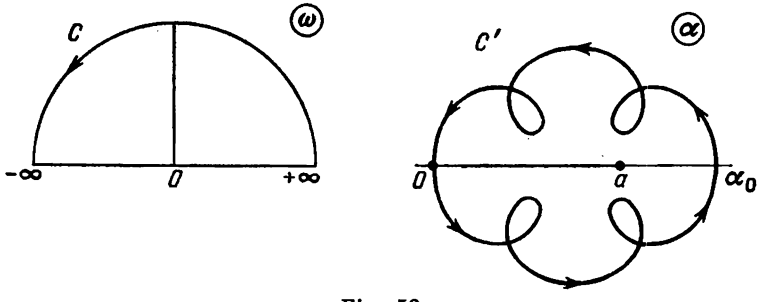

Fig. 53

coordinate ($\omega = 0$) in un altro punto ugualmente reale, α_0. I semiassi reali destro e sinistro ω si riproducono nel piano α in certe curve assai complicate (in generale, intersecantisi) che si trovano completamente nei semipiani superiore e inferiore, rispettivamente. È importante che queste curve non intersechino in nessun punto (tranne i punti $\alpha = 0$ e $\alpha = \alpha_0$) l'asse delle ascisse poiché α non assume valori reali per alcun valore reale finito di ω (tranne $\omega = 0$). In virtú di questa proprietà del contorno C', la variazione totale dell'argomento del numero complesso $\alpha - a$, quando si aggira attorno a questo contorno, è pari a 2π (se il numero a è compreso fra 0 e α_0, come nella fig. 53) o a zero (se a giace fuori di questo intervallo), qualunque sia il numero di intersezioni del contorno. Ne segue che l'espressione (123,13) è pari a 1 per $0 < a < \alpha_0$ e a zero per ogni altro valore di a.

Possiamo quindi concludere che la funzione $\alpha(\omega)$ nel semipiano superiore ω assume una sola volta ogni valore reale a, appartenente al suddetto intervallo (e mai valori che si trovano fuori di questo intervallo). Di qui si può prima di tutto concludere che sull'asse immaginario, dove la funzione $\alpha(\omega)$ è reale, essa non può avere né massimo né minimo: altrimenti assumerebbe certi valori almeno due volte. Quindi, sull'asse immaginario la funzione $\alpha(\omega)$ varia

monotonamente assumendo qui e soltanto qui una volta sola tutti i valori reali da α_0 a zero.

Se $\alpha_0 = \infty$ (cioè se $\alpha(\omega)$ ha un polo nel punto $\omega = 0$), la dimostrazione data cambia solo nel senso che, muovendosi (nel piano ω) lungo l'asse reale, bisogna aggirare l'origine delle coordinate dal di sopra, lungo un semicerchio infinitesimo. Si può allora rappresentare la variazione del contorno C' nella fig. 53 come lo spostarsi di α_0 verso l'infinito. La funzione $\alpha(\omega)$ sull'asse immaginario decresce monotonamente in questo caso da $+\infty$ a 0.

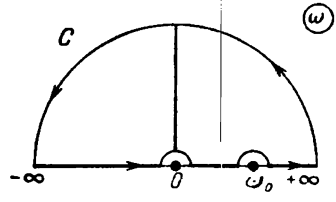

Fig. 54

Inoltre, ricaviamo una formula che lega le parti reale e immaginaria della funzione $\alpha(\omega)$. A tale scopo prendiamo un certo valore reale positivo $\omega = \omega_0$ ed integriamo l'espressione $\alpha/(\omega - \omega_0)$ sul contorno rappresentato nella fig. 54. Questo contorno passa per tutto l'asse reale aggirando superiormente il punto $\omega = \omega_0 > 0$ (nonché il punto $\omega = 0$ se l'ultimo è un polo della funzione $\alpha(\omega)$). Il contorno si chiude con un semicerchio infinitamente lontano. All'infinito $\alpha \to 0$, e pertanto la funzione $\alpha/(\omega - \omega_0)$ tende a zero piú rapidamente che $1/\omega$. Pertanto l'integrale

$$\int_C \frac{\alpha(\omega)}{\omega - \omega_0}\, d\omega$$

è convergente; ma siccome $\alpha(\omega)$ non ha punti singolari nel semipiano superiore e il punto $\omega = \omega_0$ è escluso dal dominio di integrazione, la funzione $\alpha/(\omega - \omega_0)$ è analitica in tutto il dominio all'interno del contorno C e l'integrale scritto è nullo.

L'integrale su un semicerchio infinitamente lontano si annulla di per se stesso. Aggiriamo il punto ω_0 lungo un semicerchio infinitesimo (di raggio $\rho \to 0$). L'aggiramento si compie nel senso orario e dà all'integrale un contributo pari a $-i\pi\alpha(\omega_0)$. Se α_0 è finito, è inutile l'aggiramento dell'origine, e, quindi, l'integrazione su tutto l'asse reale dà

$$\lim_{\rho \to 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega_0 - \rho} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0}\, d\omega + \int_{\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0}\, d\omega \right\} - i\pi\alpha(\omega_0) = 0.$$

Il primo termine è l'integrale esteso da $-\infty$ a $+\infty$, inteso nel senso del valore principale. Indicando questo fatto, come al solito, con il segno di integrale con sbarra, abbiamo

$$i\pi\alpha(\omega_0) = \fint_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0}\, d\omega. \qquad (123,14)$$

La variabile di integrazione ω assume qui soltanto i valori reali. Indichiamola con la lettera ξ e con ω indichiamo il valore reale dato ω_0; scriviamo anche la funzione $\alpha(\omega)$ della variabile reale ω nella forma $\alpha = \alpha' + i\alpha''$. Separando nella (123,14) le parti reale e immaginaria, troviamo finalmente le seguenti formule:

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi, \tag{123,15}$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega} d\xi. \tag{123,16}$$

Queste sono le relazioni *di dispersione* ricavate originariamente da *H. A. Kramers* e *R. L. Kronig* (1927). Sottolineiamo che l'unica proprietà fondamentale della funzione $\alpha(\omega)$ utilizzata per ricavare queste formule è l'assenza di punti singolari nel semipiano superiore [1]). Si può quindi dire che le formule di Kramers — Kronig (cosí come la suddetta proprietà della funzione $\alpha(\omega)$) sono la conseguenza diretta del principio di causalità.

Utilizzando la disparità della funzione $\alpha''(\xi)$, si può riscrivere la (123,15) nella forma

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi + \omega} d\xi$$

o

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\xi\alpha''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi. \tag{123,17}$$

Se la funzione $\alpha(\omega)$ ha un polo nel punto $\omega = 0$ nell'intorno del quale si ha $\alpha = iA/\omega$, l'aggiramento di questo polo lungo un semicerchio implica la comparsa nell'integrale del termine reale supplementare $-A/\omega$ che va aggiunto al primo membro dell'uguaglianza (123,14). Corrispondentemente lo stesso termine comparirà anche nella formula (123,16):

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{A}{\omega}. \tag{123,18}$$

Quanto alle formule (123,15) o (123,17), esse restano immutate.

---

[1]) Per quanto riguarda la proprietà $\alpha \to 0$ per $\omega \to \infty$, essa è inessenziale: se il limite α_∞ fosse diverso da zero si dovrebbe semplicemente considerare la differenza $\alpha - \alpha_\infty$ al posto di α e trasformare rispettivamente le formule (123,15-16). Vedi anche il problema del § 126.

Ricaviamo ancora una formula che esprime i valori di $\alpha(\omega)$ sul semiasse immaginario superiore in funzione dei valori di $\alpha''(\omega)$ sull'asse reale. A tale scopo consideriamo l'integrale

$$\int \frac{\omega\alpha(\omega)}{\omega^2+\omega_0^2}\,d\omega,$$

esteso al contorno composto dell'asse reale e del semicerchio infinitamente lontano nel semipiano superiore (ω_0 è un numero reale). Questo integrale si esprime in funzione del residuo dell'espressione integranda rispetto al polo $\omega = i\omega_0$. D'altra parte, l'integrale sul semicerchio infinitamente lontano scompare, cosicché otteniamo

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\alpha(\omega)}{\omega^2+\omega_0^2}\,d\omega = i\pi\alpha(i\omega_0).$$

A primo membro dell'uguaglianza la parte reale dell'integrale si annulla in virtú della disparità della funzione da integrare. Sostituendo poi le notazioni ω_0 e ω con ω e ξ, otteniamo finalmente

$$\alpha(i\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\xi\alpha''(\xi)}{\omega^2+\xi^2}\,d\xi. \tag{123,19}$$

Integrando i due membri di questa relazione in $d\omega$, si ottiene

$$\int_0^{\infty} \alpha(i\omega)\,d\omega = \int_0^{\infty} \alpha''(\omega)\,d\omega. \tag{123,20}$$

§ 124. *Teorema della fluttuazione dissipativa*

Passiamo ora ai calcoli aventi lo scopo di legare le fluttuazioni della grandezza x alla suscettività generalizzata introdotta nel paragrafo precedente.

Supponiamo che il corpo cui si riferisce la grandezza x si trovi in un determinato (n-esimo) stato stazionario. Il valore medio (122,8) si calcola come l'elemento di matrice diagonale corrispondente dell'operatore

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega\hat{x}_{\omega'}+\hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega)_{nn} = \frac{1}{2}\sum_m [(x_\omega)_{nm}(x_{\omega'})_{mn}+(x_{\omega'})_{nm}(x_\omega)_{mn}], \tag{124,1}$$

dove la sommatoria è estesa a tutto lo spettro dei livelli di energia (essendo l'operatore $\hat{x}_\omega$ complesso, i due termini fra parentesi quadre non coincidono).

La dipendenza dell'operatore $\hat{x}(t)$ dal tempo significa che il calcolo dei suoi elementi di matrice deve essere eseguito mediante le funzioni d'onda dipendenti dal tempo. Pertanto abbiamo

$$(x_\omega)_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} x_{nm} e^{i(\omega_{nm}+\omega)t}\, dt = 2\pi x_{nm} \delta(\omega_{nm}+\omega), \qquad (124,2)$$

dove x_{nm} è un elemento di matrice ordinario indipendente dal tempo dell'operatore $\hat{x}$ espresso in funzione delle coordinate delle particelle del corpo, e $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ è la frequenza di transizione fra due stati n e m. Quindi,

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega)_{nn} = 2\pi^2 \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega_{nm}+\omega)\,\delta(\omega_{mn}+\omega') + \\ + \delta(\omega_{nm}+\omega')\,\delta(\omega_{mn}+\omega)]$$

(qui si tiene conto che $x_{nm} = x^*_{mn}$ essendo x reale). I prodotti delle funzioni δ fra parentesi quadre si possono, evidentemente, riscrivere nella forma

$$\delta(\omega_{nm}+\omega)\,\delta(\omega+\omega') + \delta(\omega_{mn}+\omega)\,\delta(\omega+\omega').$$

Confrontando poi con la (122,8), otteniamo la seguente formula:

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega+\omega_{nm}) + \delta(\omega+\omega_{mn})]. \qquad (124,3)$$

Facciamo la seguente osservazione a proposito di questa espressione. Anche se i livelli di energia di un corpo macroscopico sono, a rigore, discreti, essi sono disposti cosí densamente da formare di fatto uno spettro continuo. Si può scrivere la formula (124,3) senza le funzioni δ, prendendone la media su tutti gli intervalli di frequenza piccoli (ma contenenti però molti livelli). Se $\Gamma(E)$ è il numero di livelli di energia minori di E, allora

$$(x^2)_\omega = \pi\hbar\, |x_{nm}|^2 \left[\frac{d\Gamma}{dE_m} + \frac{d\Gamma}{dE'_m}\right], \qquad (124,4)$$

dove $E_m = E_n + \hbar\omega$, $E'_m = E_n - \hbar\omega$.

Supponiamo ora che il corpo subisca una perturbazione periodica (di frequenza ω) descritta dall'operatore

$$\hat{V} = -f\hat{x} = -\frac{1}{2}(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t})\,\hat{x}. \qquad (124,5)$$

Sotto l'azione della perturbazione il sistema compie delle transizioni; la probabilità della transizione $n \to m$ (nell'unità di tempo) è data dalla formula

$$w_{mn} = \frac{\pi |f_0|^2}{2\hbar^2} |x_{mn}|^2 \{\delta(\omega+\omega_{mn}) + \delta(\omega+\omega_{nm})\} \qquad (124,6)$$

(vedi III, § 42). Due termini di questa formula provengono rispettivamente da due termini della (124,5). In ogni transizione il sistema assorbe (o cede) un quanto $\hbar\omega$. La somma

$$Q = \sum_m w_{mn}\hbar\omega_{mn}$$

dà l'energia media assorbita dal corpo (nell'unità di tempo); la sorgente di questa energia è la perturbazione esterna, che assorbita dal corpo si dissipa in esso. Sostituendo la (124,6), otteniamo

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar}|f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2 \{\delta(\omega+\omega_{mn}) + \delta(\omega+\omega_{nm})\}\,\omega_{mn}$$

o, tenendo conto che le funzioni δ sono diverse da zero soltanto per l'argomento nullo,

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar}\omega|f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2 \{\delta(\omega+\omega_{nm}) - \delta(\omega+\omega_{mn})\}. \qquad (124,7)$$

Confrontando la (124,7) con la (123,11), troviamo

$$\alpha''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\sum_m |x_{nm}|^2 \{\delta(\omega+\omega_{nm}) - \delta(\omega+\omega_{mn})\}. \qquad (124,8)$$

Le grandezze $(x^2)_\omega$ e α'' cosí calcolate sono legate da una semplice relazione che diventa esplicita, però, soltanto dopo che queste grandezze siano espresse in funzione della temperatura del corpo. A tale scopo prendiamo la media con l'aiuto della distribuzione di Gibbs (cfr. la nota alla pag. 398). Per $(x^2)_\omega$ abbiamo

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_{n,m} \rho_n |x_{nm}|^2 \{\delta(\omega+\omega_{nm}) + \delta(\omega+\omega_{mn})\},$$

dove per brevità abbiamo posto

$$\rho_n = \exp\left(\frac{F-E_n}{T}\right),$$

E_n i livelli di energia del corpo, F la sua energia libera. Poiché la sommatoria si effettua sui due indici m e n, questi possono essere scambiati. Sviluppando le parentesi graffe e scambiando nel secondo termine m e n l'uno con l'altro, otteniamo

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_{m,n} (\rho_n + \rho_m)|x_{nm}|^2 \delta(\omega+\omega_{nm}) =$$
$$= \pi \sum_{m,n} \rho_n (1 + e^{\hbar\omega_{nm}/T})|x_{nm}|^2 \delta(\omega+\omega_{nm})$$

o, data la presenza della funzione δ nell'espressione da sommare,

$$(x^2)_\omega = \pi (1 + e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{m,\, n} \rho_n \, | x_{nm} |^2 \, \delta (\omega + \omega_{nm}).$$

Analogamente otteniamo

$$\alpha'' = \frac{\pi}{\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{m,\, n} \rho_n \, | x_{nm} |^2 \, \delta (\omega + \omega_{nm}).$$

Confrontando queste due espressioni, troviamo

$$(x^2)_\omega = \hbar\alpha'' \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} = 2\hbar\alpha'' \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \right\}. \qquad (124,9)$$

Quanto al quadrato medio totale della grandezza fluttuante, esso è dato dall'integrale

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty \alpha'' (\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} \, d\omega. \qquad (124,10)$$

Queste formule importanti costituiscono il contenuto del *teorema della fluttuazione dissipativa* dimostrato da *H. B. Callen* e *T. A. Welton* (1951). Esse legano le fluttuazioni delle grandezze fisiche alle proprietà dissipative del sistema che subisce un'azione esterna. Richiamiamo l'attenzione al fatto che il fattore fra parentesi graffe nella (124,9) rappresenta l'energia media (in unità $\hbar\omega$) dell'oscillatore a temperatura T; il termine 1/2 corrisponde alle oscillazioni nulle.

Cosí come è stato fatto alla fine del § 118, i risultati ottenuti si possono rappresentare in un'altra forma considerando formalmente le fluttuazioni arbitrarie della grandezza x come risultato dell'azione di certe forze aleatorie fittizie. È piú comodo allora scrivere le formule introducendo le componenti di Fourier x_ω e f_ω in modo tale come se x fosse una grandezza classica. La relazione che esiste fra esse si scrive.

$$x_\omega = \alpha (\omega) f_\omega, \qquad (124,11)$$

che è simile alla (123,3), dopo di che per le fluttuazioni quadratiche medie scriviamo

$$\langle x_\omega x_{\omega'} \rangle = \alpha (\omega) \, \alpha (\omega') \, \langle f_\omega f_{\omega'} \rangle$$

o, passando alle densità spettrali delle fluttuazioni in accordo con la definizione (122,4),

$$(x^2)_\omega = \alpha (\omega) \, \alpha (-\omega) \, (f^2)_\omega = | \alpha (\omega) |^2 (f^2)_\omega.$$

Dalla (124,9) ricaviamo quindi la densità spettrale del quadrato medio della forza aleatoria:

$$(f^2)_\omega = \frac{\hbar\alpha'' (\omega)}{| \alpha (\omega) |^2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \qquad (124,12)$$

Una tale interpretazione può fornire certi vantaggi nelle applicazioni della teoria.

La deduzione del teorema della fluttuazione dissipativa è basata sull'ipotesi che l'azione esterna (124,5) sia una piccola perturbazione; all'ipotesi della piccola perturbazione è legata anche la linearità della risposta del sistema, cioè la linearità della relazione fra $\bar{x}$ e la forza f. È però da sottolineare che questa circostanza non implica affatto l'imposizione di condizioni fisiche ai valori ammissibili della fluttuazione media della grandezza stessa x. La piccolezza dell'azione può essere sempre garantita dalla grandezza ausiliaria f arbitrariamente piccola, che non figura nella formulazione finale del teorema della fluttuazione dissipativa. Quindi, per le grandezze fisiche x le proprietà delle loro fluttuazioni (in un sistema in equilibrio termodinamico) sono completamente determinate dalle proprietà del sistema di rispondere a un'azione esterna arbitrariamente debole.

A temperature $T \gg \hbar\omega$ abbiamo cth $(\hbar\omega/2T) \approx 2T/\hbar\omega$ e la formula (124,9) diventa

$$(x^2)_\omega = \frac{2T}{\omega}\alpha''(\omega). \tag{124,13}$$

Si elide in essa la costante quantistica poiché in queste condizioni le fluttuazioni sono classiche.

Se la disuguaglianza $T \gg \hbar\omega$ è valida per tutte le frequenze essenziali (frequenze per cui $\alpha''(\omega)$ è essenzialmente diversa da zero), si può allora passare al limite classico anche nella formula integrale (124,10):

$$\langle x^2\rangle = \frac{2T}{\pi}\int_0^\infty \frac{\alpha''(\omega)}{\omega}\,d\omega.$$

Ma in accordo con la (123,17) questo integrale si esprime in funzione del valore statistico $\alpha'(0) = \alpha(0)$, cosicché [1])

$$\langle x^2\rangle = T\alpha(0). \tag{124,14}$$

[1]) Si può anche ricavare questa espressione immediatamente dalla distribuzione di Gibbs nella statistica classica. Sia $x = x(q, p)$ una certa grandezza classica. Introducendo nell'energia del sistema il termine $-xf$ (con f costante), otterremo il valore medio $\bar{x}$

$$\bar{x} = \int x(q, p)\exp\left\{\frac{F - E(q, p) + x(q, p)f}{T}\right\} dq\,dp.$$

Per definizione, $\alpha(0) = d\bar{x}/df$ per $f \to 0$; derivando l'espressione scritta, troviamo

$$\alpha(0) = \frac{1}{T}\int x^2 \exp\left(\frac{F - E}{T}\right) dq\,dp = \frac{1}{T}\langle x^2\rangle$$

(l'energia libera F dipende anche da f, ma il termine contenente la derivata $\partial F/\partial f$ scompare dopo aver posto $f = 0$, cioè $\bar{x} = 0$).

Vediamo, infine, che relazione intercorre fra i risultati ottenuti e la teoria delle fluttuazioni quasi-stazionarie (§ 118).

Osserviamo prima di tutto che se la grandezza x è tale da poter supporre le fluttuazioni piccole, nel senso indicato al § 110 (cioè è ammissibile lo sviluppo dell'entropia (110,3)), allora il quadrato medio è $\langle x^2 \rangle = 1/\beta$. Dal confronto con la (124,14) risulta che per una tale grandezza si ha

$$\alpha(0) = \frac{1}{\beta T}. \tag{124,15}$$

Supponiamo poi che x si riferisca alla categoria di grandezze le cui fluttuazioni sono quasi-stazionarie e che il corpo sia soggetto all'azione di una forza statistica f. Questo implica lo spostarsi dello stato di equilibrio in cui $\bar{x}$ è diverso da zero e pari a $\bar{x} = \alpha(0) f = f/\beta T$. L'equazione macroscopica che descrive il rilassamento di un sistema lontano dall'equilibrio avrà allora la forma

$$\dot{x} = -\lambda \left(x - \frac{f}{\beta T}\right), \tag{124,16}$$

che differisce dall'equazione $\dot{x} = -\lambda x$ (118,5) per il fatto che la velocità $\dot{x}$ si annulla non per $x = 0$, bensí per $x = f/\beta T$.

Si può ritenere l'equazione (124,16) applicabile anche al caso in cui il corpo è soggetto all'azione di una perturbazione dipendente dal tempo, se soltanto il periodo di variazione della forza $f(t)$ è grande rispetto al tempo necessario perché si stabilisca l'equilibrio incompleto (corrispondente ad ogni valore assegnato di x). Se $f(t)$ è una funzione periodica (con frequenza ω), varierà con la stessa frequenza anche il valore macroscopico $x(t)$. Sostituendo nell'equazione (124,16) $f(t)$ e $x(t)$ nella forma (123,8-9) e separando in essa i termini contenenti $\exp(-i\omega t)$ ed $\exp i\omega t$, otteniamo

$$-i\omega\alpha(\omega) f_0 = -\lambda\alpha(\omega) f_0 + \frac{\lambda}{\beta T} f_0,$$

da cui

$$\alpha(\omega) = \frac{\lambda}{\beta T(\lambda - i\omega)}. \tag{124,17}$$

Partendo dal teorema della fluttuazione dissipativa (124,9), troviamo ora

$$(x^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta(\lambda^2 + \omega^2)} \frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{124,18}$$

Questo risultato generalizza la formula (122,9) che si riferisce alle fluttuazioni di una grandezza classica. L'espressione (124,18) dif-

ferisce dalla (122,9) per il fattore

$$\frac{\hbar\omega}{2T}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\,, \tag{124,19}$$

che nel limite classico diventa 1 quando $\hbar\omega \ll T$.

L'equazione (124,16) si può considerare anche sotto un altro aspetto: non come l'equazione del moto di un sistema lontano dall'equilibrio (soggetto a un'azione esterna), ma come l'equazione delle fluttuazioni della grandezza $x(t)$ in un sistema isolato in equilibrio, generate dall'azione di una forza aleatoria f. In questa interpretazione essa corrisponde all'equazione (118,9), cosicché le due definizioni della forza aleatoria differiscono soltanto per il fattore $y = \lambda f/T\beta$. Sostituendo la (124,17) nella (124,12), troviamo la densità spettrale $(y^2)_\omega$:

$$(y^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\,, \tag{124,20}$$

che differisce dall'espressione precedente (122,10) per lo stesso fattore (124,19).

§ 125. *Teorema della fluttuazione dissipativa per piú grandezze*

Il teorema della fluttuazione dissipativa può essere generalizzato al caso in cui sono considerate contemporaneamente piú grandezze fluttuanti x_i.

In questo caso, le suscettività generalizzate sono determinate dalla risposta del sistema a una perturbazione della forma

$$\hat{V} = -\hat{x}_i f_i(t) \tag{125,1}$$

e rappresentano i coefficienti nella relazione lineare fra le componenti di Fourier dei valori medi $\bar{x}_i(t)$ e le forze generalizzate

$$\bar{x}_{i\omega} = \alpha_{ik}(\omega)\, f_{k\omega}. \tag{125,2}$$

La variazione dell'energia del sistema si esprime in funzione della perturbazione esterna secondo la relazione

$$\dot{E} = -\dot{f}_i \bar{x}_i. \tag{125,3}$$

Questa formula, cosí come la (123,10), serve nelle applicazioni della teoria a stabilire la corrispondenza effettiva fra le grandezze x_i e f_i.

Le densità spettrali delle fluttuazioni si introducono partendo dai valori medi dei prodotti operatori simmetrizzati:

$$\frac{1}{2}\langle \hat{x}_{i\omega}\hat{x}_{k\omega'} + \hat{x}_{k\omega'}\hat{x}_{i\omega}\rangle = 2\pi\,(x_i x_k)_\omega\,\delta(\omega+\omega') \tag{125,4}$$

che generalizzano l'espressione (122,8). Il calcolo di questo elemento di matrice medio diagonale (nn) è analogo alla deduzione della (124,3) e conduce al risultato

$$(x_i x_k)_\omega = \pi \sum_m \{(x_i)_{nm} (x_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{nm}) + (x_k)_{nm} (x_i)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn})\}. \tag{125,5}$$

Supponiamo che il sistema sia soggetto a una perturbazione periodica in cui

$$f_i(t) = \frac{1}{2}(f_{0i} e^{-i\omega t} + f_{0i}^* e^{i\omega t}). \tag{125,6}$$

La risposta del sistema alla perturbazione è

$$\bar{x}_i(t) = \frac{1}{2}[\alpha_{ik}(\omega) f_{0k} e^{-i\omega t} + \alpha_{ik}^*(\omega) f_{0k}^* e^{i\omega t}]. \tag{125,7}$$

Sostituendo le (125,6-7) nella (125,3) e prendendo la media sul periodo della perturbazione, otteniamo al posto della (123,11) la seguente espressione della dissipazione dell'energia:

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}) f_{0i} f_{0k}^*. \tag{125,8}$$

D'altra parte, il calcolo analogo alla deduzione della (124,7) dà

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar}\omega \sum_m f_{0i} f_{0k}^* [(x_i)_{mn} (x_k)_{nm} \delta(\omega + \omega_{nm}) - \\ - (x_i)_{nm} (x_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn})].$$

e confrontando con la (125,8), otteniamo

$$\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum_m [(x_i)_{mn} (x_k)_{nm} \delta(\omega + \omega_{nm}) - \\ - (x_i)_{nm} (x_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn})]. \tag{125,9}$$

Infine, prendendo la media della (125,5) e della (125,9) sulla distribuzione di Gibbs, come nel paragrafo precedente, troviamo la seguente formula che generalizza il teorema della fluttuazione dissipativa (124,9):

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{1}{2} i\hbar (\alpha_{ki}^* - \alpha_{ik}) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{125,10}$$

Analogamente alle formule (124,11-12) si può esprimere anche la formula (125,10) in funzione di forze aleatorie fittizie la cui azione darebbe un risultato equivalente alle fluttuazioni spontanee delle grandezze x_i. A tale scopo scriviamo

$$x_{i\omega} = \alpha_{ik} f_{k\omega}, \quad f_{i\omega} = \alpha_{ik}^{-1} x_{k\omega} \tag{125,11}$$

e poi

$$(f_i f_k)_\omega = \alpha_{il}^{-1} \alpha_{km}^{-1} (x_l x_m)_\omega .$$

Sostituendovi la (125,10), otteniamo

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{i\hbar}{2} (\alpha_{ik}^{-1} - \alpha_{ki}^{-1*}) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} . \qquad (125,12)$$

I risultati ottenuti permettono di trarre determinate conclusioni relative alle proprietà di simmetria delle suscettività generalizzate $\alpha_{ik}(\omega)$ (*H. B. Callen, M. L. Barrash, J. L. Jackson, R. F. Green*, 1952). Supponiamo dapprima che le grandezze x_i, x_k siano invarianti rispetto all'inversione del tempo; allora i loro operatori $\hat{x}_i$, $\hat{x}_k$ sono reali. Inoltre, riterremo che il corpo non goda di struttura magnetica (vedi la nota alla pag. 442) e non si trovi in un campo magnetico; allora sono reali anche le funzioni d'onda dei suoi stati stazionari [1]). Pertanto saranno reali anche gli elementi di matrice delle grandezze x, e tenendo conto che le matrici x_{nm} sono hermitiane, abbiamo $x_{nm} = x_{mn}^* = x_{mn}$. Allora il primo e il secondo membro dell'uguaglianza (125,9) sono simmetrici rispetto agli indici i, k. Quindi, $\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki} = \alpha_{ki}^* - \alpha_{ik}$ ossia $\alpha_{ik} + \alpha_{ik}^* = \alpha_{ki} + \alpha_{ki}^*$, cioè possiamo concludere che la parte reale α'_{ik} è simmetrica.

Ma le parti reale (α'_{ik}) e immaginaria (α''_{ik}) di ciascuna delle grandezze α_{ik} sono legate dalle relazioni lineari integrali, cioè dalle formule di Kramers — Kronig. Pertanto dalla simmetria di α'_{ik} segue la simmetria anche di α''_{ik}, e quindi di tutta la grandezza α_{ik}. Arriviamo cosí al risultato finale:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \alpha_{ki}(\omega). \qquad (125,13)$$

La forma di queste relazioni cambia alquanto se il corpo si trova in un campo magnetico esterno **H**. Le funzioni d'onda del sistema nel campo magnetico non sono reali e godono della proprietà $\psi^*(\mathbf{H}) = \psi(-\mathbf{H})$. Rispettivamente per gli elementi di matrice delle grandezze x abbiamo

$$x_{nm}(\mathbf{H}) = x_{mn}(-\mathbf{H}),$$

e l'espressione del secondo membro della (125,9) non cambia al permutare degli indici i, k soltanto se si ha contemporaneamente un cambiamento di segno di **H**. Pertanto arriviamo alla relazione

$$\alpha_{ik}^*(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(\mathbf{H}) = \alpha_{ki}^*(-\mathbf{H}) - \alpha_{ik}(-\mathbf{H}).$$

---

[1]) I livelli di energia esatti di un sistema di particelle interagenti possono essere degeneri soltanto lungo le direzioni del momento totale del sistema. Si può eliminare questa sorgente di degenerazione supponendo il corpo messo in un recipiente con pareti fisse. Allora i livelli di energia saranno non degeneri e, di conseguenza, le funzioni d'onda esatte corrispondenti possono essere scelte reali.

Un'altra relazione è data dalla formula di Kramers — Kronig (123,14) in virtú della quale si ha una relazione della forma $\alpha_{ki} = i\hat{J}(\alpha_{ki})$, dove $\hat{J}$ è un operatore lineare reale. Sommando questa uguaglianza all'uguaglianza coniugata hermitiana $\alpha_{ik}^* = -i\hat{J}(\alpha_{ik}^*)$, otteniamo

$$\alpha_{ik}^* + \alpha_{ki} = -i\hat{J}(\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki})$$

(è ovvio che tutte le α_{ik} sono prese qui per lo stesso valore di **H**). Si vede di qui che se la differenza $\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}$ gode di qualche proprietà di simmetria, della stessa proprietà gode la somma $\alpha_{ik}^* + \alpha_{ki}$ e, quindi, le grandezze stesse α_{ik}. Quindi,

$$\alpha_{ik}(\omega;\ \mathbf{H}) = \alpha_{ki}(\omega;\ -\mathbf{H}). \tag{125,14}$$

Supponiamo, infine, che fra le grandezze x ve ne siano di tali che cambiano di segno per l'inversione del tempo. L'operatore di tale grandezza è immaginario puro, e pertanto $x_{nm} = x_{mn}^* = -x_{mn}$. Se le due grandezze x_i, x_k sono di questo tipo, allora tutta la deduzione e il risultato (125,13) restano immutati. Se invece una delle grandezze cambia di segno per l'inversione del tempo, allora al permutare degli indici i, k il secondo membro dell'uguaglianza (125,9) cambia di segno. Rispettivamente, al posto della (125,13) avremo

$$\alpha_{ik}(\omega) = -\alpha_{ki}(\omega) \tag{125,15}$$

o, per il corpo in un campo magnetico,

$$\alpha_{ik}(\omega;\ \mathbf{H}) = -\alpha_{ki}(\omega;\ -\mathbf{H}). \tag{125,16}$$

È ovvio che tutte queste relazioni si possono anche ricavare dalla formula (125,10) come conseguenza della simmetria temporale delle fluttuazioni. Cosí, se le due grandezze x_i e x_k si comportano allo stesso modo rispetto all'inversione del tempo, allora, in virtú della suddetta simmetria, la grandezza $(x_i x_k)_\omega$ è reale e simmetrica rispetto agli indici i, k (vedi § 122). Allora anche il secondo membro della formula (125,10) deve essere simmetrico rispetto agli stessi indici, e arriviamo di nuovo al risultato (125,13). Questa deduzione delle proprietà di simmetria delle suscettività generalizzate è analoga alla deduzione del principio di simmetria dei coefficienti cinetici al § 120; vedremo piú avanti che le formule (125,13-16) si possono considerare come la generalizzazione di questo principio.

La relazione fra le suscettività generalizzate e i coefficienti cinetici si esplicita confrontando il teorema della fluttuazione dissipativa con la teoria delle fluttuazioni quasi-stazionarie di piú grandezze. Scriviamo le formule corrispondenti, senza ripetere tutti i ragionamenti simili a quelli citati alla fine del paragrafo precedente per il caso di una sola grandezza.

I valori statistici della suscettività sono legati ai coefficienti dello sviluppo dell'entropia β_{ik} dalle uguaglianze

$$T\alpha_{ik}(0) = \beta_{ik}^{-1}.$$

Pertanto lo spostamento degli stati di equilibrio sotto l'azione sul sistema delle forze aleatorie f_k è determinato dai valori

$$\bar{x}_i = \alpha_{ik}(0) f_k = \beta_{ik}^{-1} f_k / T, \quad \bar{X}_i = \beta_{ik} \bar{x}_k = f_i / T.$$

Le equazioni macroscopiche del moto di un sistema fuori dello equilibrio, soggetto all'azione delle forze quasi-statiche $f_k(t)$ si possono rappresentare nella forma

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik}\left(X_k - \frac{f_k}{T}\right), \tag{125,17}$$

che differisce dalla (120,5) per la sostituzione di X_k con $X_k - f_k/T$.

Sostituendo nella (125,17) $x_i(t)$ e $f_i(t)$ nella forma delle funzioni periodiche (125,6-7) (dove le X_k si scrivono nella forma delle combinazioni lineari $X_k = \beta_{kl} x_l$), ottenimo

$$-i\omega\alpha_{im} f_{0m} = -\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm} f_{0m} + \frac{1}{T}\gamma_{im} f_{0m},$$

da cui, data l'arbitrarietà di f_{0m}, seguono le relazioni fra i coefficienti

$$-i\omega\alpha_{im} + \gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm} = \frac{1}{T}\gamma_{im}$$

o

$$\alpha_{ik} = \frac{1}{T}(\beta_{ik} - i\omega\gamma_{ik}^{-1})^{-1}. \tag{125,18}$$

Si stabilisce cosí la relazione richiesta fra le α_{ik} e i coefficienti γ_{ik}.

Per definizione le grandezze β_{ik} sono simmetriche rispetto ai loro indici (come le derivate $-\partial^2 S/\partial x_i\, \partial x_k$). Pertanto dalla simmetria delle α_{ik} segue la stessa simmetria di γ_{ik}, cioè il principio di simmetria ordinario dei coefficienti cinetici.

Considerando f_k nelle equazioni (125,17) come forze aleatorie, otteniamo (sostituendo la (125,18) nella (125,12))

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega T(\gamma_{ik}^{-1} + \gamma_{ki}^{-1}) \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Determinando le forze aleatorie y_i, cosí come nella (122,20), $y_i = \gamma_{ik} f_k / T$; la loro distribuzione spettrale è

$$(y_i y_k)_\omega = (\gamma_{ik} + \gamma_{ki})\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{125,19}$$

Questa espressione differisce dalla (122,21) per lo stesso fattore (124,19) che diventa 1 nel limite classico.

§ 126. *Espressione operatoriale della suscettività generalizzata*

Si può considerare il teorema della fluttuazione dissipativa anche sotto l'aspetto « inverso », cioè leggendo l'uguaglianza (124,9) da destra a sinistra e scrivendo $(x^2)_\omega$ in forma esplicita come componente di Fourier di una funzione correlativa:

$$\alpha''(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle \hat{x}(0)\, \hat{x}(t) + \hat{x}(t)\, \hat{x}(0) \rangle\, dt. \qquad (126,1)$$

Questa formula cosí scritta dà la possibilità di principio di calcolare le funzioni $\alpha''(\omega)$ partendo dalle proprietà macroscopiche del sistema. Il suo difetto, però, è che essa determina direttamente soltanto la parte immaginaria e non tutta la funzione $\alpha(\omega)$. Si può ottenere una formula analoga priva di questo difetto. A tale scopo eseguiamo un calcolo quantomeccanico diretto del valore medio $\bar{x}$ in un sistema perturbato (con l'operatore di perturbazione (124,5)) [1].

Siano $\Psi_n^{(0)}$ le funzioni d'onda del sistema imperturbato. Seguendo il metodo generale (vedi III, § 40), cerchiamo le funzioni d'onda del sistema perturbato nella prima approssimazione nella forma

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_{mn} \Psi_m^{(0)}, \qquad (126,2)$$

dove i coefficienti a_{mn} verificano le equazioni

$$i\hbar \frac{da_{mn}}{dt} = V_{mn} e^{i\omega_{mn} t} = -\frac{1}{2} x_{mn} e^{i\omega_{mn} t} (f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}).$$

Risolvendo questa equazione, bisogna ritenere che la perturbazione si inserisce « adiabaticamente » all'istante t del tempo $t = -\infty$ (vedi III, § 43); questo vuol dire che nei fattori $e^{\pm i\omega t}$ bisogna sostituire $\omega \to \omega \mp i0$ (dove il simbolo $i0$ significa $i\delta$ per $\delta \to +0$). Allora

$$a_{mn} = \frac{1}{2\hbar} x_{mn} e^{i\omega_{mn} t} \left[\frac{f_0 e^{-i\omega t}}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{f_0^* e^{i\omega t}}{\omega_{mn} + \omega + i0} \right]. \qquad (126.3)$$

Utilizzando la funzione Ψ_n cosí ottenuta, calcoliamo il valore medio $\bar{x}$ come l'elemento di matrice diagonale corrispondente del-

---

[1]) Questa via è piú diretta rispetto all'uso della relazione di Kramers — Kronig per determinare $\alpha'(\omega)$ (e poi di tutta la grandezza $\alpha(\omega)$) a partire da $\alpha''(\omega)$.

l'operatore $\hat{x}$. Nella stessa approssimazione, abbiamo

$$\bar{x} = \int \Psi_n^* \hat{x} \Psi_n \, dq = \sum_m (a_{mn} x_{nm} e^{i\omega_{mn} t} + a_{mn}^* x_{mn} e^{i\omega_{mn} t}) =$$

$$= \frac{1}{2\hbar} \sum_m x_{mn} x_{nm} \left[\frac{1}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{1}{\omega_{mn} + \omega + i0} \right] f_0 e^{-i\omega t} +$$

$$+ \text{complessa coniugata.}$$

Confrontando questo risultato con la definizione (123,9), troviamo

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_m |x_{mn}|^2 \left[\frac{1}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{1}{\omega_{mn} + \omega + i0} \right]. \qquad (126,4)$$

Le parti reale e immaginaria di questa espressione si separano mediante la formula

$$\frac{1}{x \pm i0} = \mathrm{P}\frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \qquad (126,5)$$

(vedi III, la (43,10)). Per $\alpha''(\omega)$ torniamo, ovviamente, al precedente risultato (124,8).

È facile vedere che l'espressione (126,4) rappresenta la trasformata di Fourier della funzione

$$\alpha(t) = \begin{cases} \frac{i}{\hbar} \langle \hat{x}(t) \hat{x}(0) - \hat{x}(0) \hat{x}(t) \rangle, & t > 0, \\ 0, & t < 0 \end{cases} \qquad (126,6)$$

(come nel caso della funzione di correlazione, questo valore medio dipende, ovviamente, soltanto dalla differenza fra gli istanti in cui si prendono due operatori $\hat{x}(t)$). Infatti, calcolando la funzione (126,6) come elemento di matrice diagonale rispetto all'n-esimo stato stazionario del sistema (imperturbato), abbiamo per $t > 0$

$$\alpha(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_m [x_{nm}(t) x_{mn}(0) - x_{nm}(0) x_{mn}(t)] =$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_m |x_{nm}|^2 [e^{i\omega_{mn} t} - e^{i\omega_{mn} t}],$$

dove il passaggio agli elementi di matrice indipendenti dal tempo è eseguito in accordo con la regola usuale

$$x_{nm}(t) = x_{nm} e^{i\omega_{mn} t}.$$

Poiché la funzione $\alpha(t)$ è diversa da zero soltanto per $t > 0$, la sua trasformata di Fourier si calcola secondo la formula [1])

$$\int_0^\infty e^{i\omega t}\,dt = \frac{i}{\omega + i0} \tag{126,7}$$

e coincide con la (126,4).

Arriviamo cosí al risultato finale:

$$\alpha(\omega) = \frac{i}{\hbar}\int_0^\infty e^{i\omega t}\langle \hat{x}(t)\,\hat{x}(0) - \hat{x}(0)\,\hat{x}(t)\rangle\,dt \tag{126,8}$$

(*R. Kubo*, 1956). Essendo valida per la media su ogni stato stazionario esatto dato del sistema, questa formula resta quindi invariata anche dopo aver preso la media sulla distribuzione di Gibbs.

Per le suscettività generalizzate $\alpha_{ik}(\omega)$ che determinano la risposta del sistema a una perturbazione che interessa piú grandezze x_i, la formula analoga è

$$\alpha_{ik}(\omega) = \frac{i}{\hbar}\int_0^\infty e^{i\omega t}\langle x_i(t)\,x_k(0) - x_k(0)\,x_i(t)\rangle\,dt. \tag{126,9}$$

PROBLEMA

Determinare il comportamento asintotico di $\alpha(\omega)$ per $\omega \to \infty$ (supponendo che $\alpha(\infty) = 0$).

Soluzione. Per $\omega \to \infty$, nella (126,8) hanno importanza i valori piccoli di t. Ponendo $\hat{x}(t) \approx \hat{x}(0) + t\dot{\hat{x}}(0)$, troviamo

$$\alpha(\omega) \approx \frac{i}{\hbar}\langle \dot{\hat{x}}\hat{x} - \hat{x}\dot{\hat{x}}\rangle \int_0^\infty t e^{i\omega t}\,dt$$

(omettiamo negli operatori l'argomento identico $t = 0$). L integrale si calcola derivando rispetto a ω (126 7) e dà

$$\alpha(\omega) \approx -\frac{i}{\hbar\omega^2}\langle \dot{\hat{x}}\hat{x} - \hat{x}\dot{\hat{x}}\rangle; \tag{1}$$

questa formula è valida se il valore medio del commutatore in essa è diverso da zero.

---

[1]) L'integrale si calcola inclinando il cammino di integrazione (nel piano della variabile complessa t) verso l'alto o il basso a seconda del segno di ω, cioè sostituendo $t \to t(1 + i\delta \operatorname{sign} \omega)$, dopo di che poniamo $\delta \to +0$.

Essendo ω una funzione pari, l'espressione (1) è reale e diventa così la funzione asintotica di $\alpha'(\omega)$. D altra parte, dalla (123,15) ricaviamo per $\omega \to \infty$

$$\alpha'(\omega) \approx -\frac{2}{\pi\omega^2} \int_0^\infty \xi\alpha''(\xi)\, d\xi$$

(qui si tiene conto che la funzione $\alpha''(\xi)$ è dispari). Confrontando questa espressione con la (1), troviamo la seguente « regola delle somme » per $\alpha''(\omega)$:

$$\int_0^\infty \omega\alpha''(\omega)\, d\omega = \frac{i\pi}{2\hbar} \langle \dot{\hat{x}}\hat{x} - \hat{x}\dot{\hat{x}} \rangle. \tag{2}$$

§ 127. *Fluttuazioni della flessione delle molecole lunghe*

Nelle molecole ordinarie la forte interazione fra gli atomi riduce l'agitazione termica intermolecolare semplicemente a piccole oscillazioni degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio che praticamente non cambiano la forma della molecola. Le molecole composte di catene molto lunghe di atomi (per esempio, lunghe catene idrocarboniche di polimeri) si comportano in un modo del tutto diverso. Il fatto che la molecola sia molto lunga e che le forze tendenti a mantenere una forma rettilinea della molecola in equilibrio siano relativamente deboli, fa sí che le flessioni fluttuazionali della molecola possono diventare assai notevoli, sino alla torsione della molecola. La grande lunghezza della molecola permette di considerarla come un sistema macroscopico lineare, e per calcolare i valori medi delle grandezze che ne caratterizzano la flessione si possono applicare dei metodi statistici (*S. E. Bresler*, *Ja. I. Frenkel*, 1939)[1].

Considereremo molecole di struttura longitudinale omogenea. Interessandoci soltanto della loro forma, possiamo considerare tali molecole come un filo continuo omogeneo. La forma di questo filo è determinata dall'assegnazione in ogni suo punto del vettore di curvatura ρ diretto lungo la normale principale alla curva e di grandezza uguale all'inverso del raggio di curvatura della curva.

Le flessioni subíte dalla molecola sono, in generale, piccole nel senso che la sua curvatura in ogni punto è piccola (data la grande lunghezza della molecola, questo ovviamente non esclude affatto che gli spostamenti relativi dei suoi punti lontani possono risultare assai sensibili). Per piccoli valori del vettore ρ l'energia libera di una molecola flessa (riferita all'unità di lunghezza) può essere svi-

---

[1]) Nella teoria esposta la molecola è considerata come un sistema isolato, senza tener conto della sua interazione con le molecole circostanti. Ma in una sostanza condensata questa ultima può, ovviamente, esercitare una forte influenza sulla forma delle molecole. Anche se l'applicabilità dei risultati ottenuti alle sostanze reali è quindi assai limitata, la loro deduzione presenta un interesse metodologico notevole.

luppata in serie di potenze delle componenti di questo vettore. Poiché l'energia libera è minima nella posizione di equilibrio (forma rettilinea, si ha $\rho = 0$ in tutti i punti), i termini lineari sono assenti nello sviluppo, e otteniamo

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} \rho_i \rho_k, \tag{127,1}$$

dove i valori dei coefficienti a_{ik} rappresentano la caratteristica delle proprietà di una molecola rettilinea (sua resistenza alla flessione), e poiché la molecola è supposta omogenea, sono costanti per tutta la sua lunghezza.

Il vettore ρ si trova nel piano normale (alla linea della molecola in un dato suo punto) e ha in questo piano due componenti indipendenti. Ciò premesso, l'insieme delle costanti a_{ik} è un tensore bidimensionale simmetrico di rango due in questo piano. Riduciamolo agli assi principali e indichiamo con a_1 e a_2 gli autovalori di questo tensore (il filo rappresentante la molecola non deve avere necessariamente proprietà di simmetria assiale; pertanto a_1 e a_2 non devono essere uguali). L'espressione (127,1) assume quindi la forma

$$F = F_0 + \frac{1}{2} (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2),$$

dove ρ_1 e ρ_2 sono le componenti di ρ dirette lungo gli assi principali corrispondenti.

Infine, integrando su tutta la lunghezza della molecola, troviamo la variazione completa della sua energia libera dovuta a una debole flessione:

$$\Delta F_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \int (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2)\, dl \tag{127,2}$$

(l è la coordinata lungo il filo). È ovvio che le grandezze a_1 e a_2 sono necessariamene positive.

Siano $\mathbf{t}_a$ e $\mathbf{t}_b$ i versori lungo la direzione delle tangenti al filo in due suoi punti (i punti a e b) che si trovano l'uno dall'altro a distanza l. Indichiamo con $\theta = \theta(l)$ l'angolo fra queste tangenti, cioè

$$\mathbf{t}_a \mathbf{t}_b = \cos\theta.$$

Consideriamo prima il caso di una flessione debole per cui l'angolo θ è piccolo anche per i punti lontani. Tracciamo due piani passanti per il versore $\mathbf{t}_a$ e due assi principali del tensore a_{ik} nel piano normale (nel punto a). Per valori piccoli di θ il quadrato dell'angolo θ^2 si può rappresentare nella forma

$$\theta^2 = \theta_1^2 + \theta_2^2, \tag{127,3}$$

dove θ_1 e θ_2 sono gli angoli di rotazione del versore $\mathbf{t}_b$ rispetto al versore $\mathbf{t}_a$ nei suddetti due piani. Le componenti del vettore di curvatura sono legate alle funzioni $\theta_1(l)$ e $\theta_2(l)$ dalle relazioni

$$\rho_1 = \frac{d\theta_1(l)}{dl}, \quad \rho_2 = \frac{d\theta_2(l)}{dl},$$

e la variazione dell'energia libera per una flessione della molecola assume la forma

$$\Delta F_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \int \left[a_1 \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 + a_2 \left(\frac{d\theta_2}{dl} \right)^2 \right] dl. \tag{127,4}$$

Calcolando le probabilità della fluttuazione con i valori dati $\theta_1(l) = \theta_1$ e $\theta_2(l) = \theta_2$ per un determinato valore l, bisogna considerare l'equilibrio il piú completo possibile per questi valori θ_1 e θ_2 (vedi la nota alla pag. 371). In altre parole, bisogna determinare il valore dell'energia libera, il piú piccolo possibile per i dati θ_1 e θ_2. Ma l'integrale della forma

$$\int_0^l \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 dl$$

per i valori dati della funzione $\theta_1(l)$ nei due estremi di integrazione $(\theta_1(0) = 0,\ \theta_1(l) = \theta_1)$ ha un valore minimo se $\theta_1(l)$ varia secondo una legge lineare. Allora

$$\Delta F_{\text{tot}} = \frac{a_1 \theta_1^2}{2l} + \frac{a_2 \theta_2^2}{2l},$$

e poiché la probabilità della fluttuazione è

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta F_{\text{tot}}}{T} \right)$$

(vedi la (116,7)), otteniamo i seguenti quadrati medi dei due angoli:

$$\langle \theta_1^2 \rangle = \frac{lT}{a_1}, \quad \langle \theta_2^2 \rangle = \frac{lT}{a_2}.$$

Il quadrato medio dell'angolo $\theta(l)$ che ci interessa è

$$\langle \theta^2 \rangle = lT \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right). \tag{127,5}$$

Come c'era da aspettarsi, in questa approssimazione, esso è proporzionale alla lunghezza del segmento di molecola compreso fra i due punti in esame.

Per passare alle flessioni corrispondenti a valori maggiori degli angoli $\theta(l)$, si può procedere nel seguente modo. Gli angoli fra le

tangenti $\mathbf{t}_a$, $\mathbf{t}_b$, $\mathbf{t}_c$ ai tre punti (a, b, c) del filo sono legati dalla relazione trigonometrica

$$\cos\theta_{ac} = \cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc} - \operatorname{sen}\theta_{ab}\operatorname{sen}\theta_{bc}\cos\varphi,$$

dove φ è l'angolo compreso fra i piani $(\mathbf{t}_a, \mathbf{t}_b)$ e $(\mathbf{t}_b, \mathbf{t}_c)$. Prendendo la media di questa espressione e tenendo presente che le fluttuazioni della flessione dei diversi domini ab e bc della molecola (per una data direzione della tangente $\mathbf{t}_b$ al punto di mezzo) sono statisticamente indipendenti nell'approssimazione considerata, otteniamo

$$\langle\cos\theta_{ac}\rangle = \langle\cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc}\rangle = \langle\cos\theta_{ab}\rangle\langle\cos\theta_{bc}\rangle$$

(quanto al termine in $\cos\varphi$, esso scompare quando si prende la media).

Questa relazione significa che il valore medio $\langle\cos\theta(l)\rangle$ deve essere una funzione moltiplicativa della lunghezza l del dominio della molecola compreso fra i due punti dati. D'altra parte, per piccoli valori di $\theta(l)$ deve essere in accordo con la (127,5)

$$\langle\cos\theta(l)\rangle \approx 1 - \frac{\langle\theta^2\rangle}{2} = 1 - \frac{lT}{a},$$

dove abbiamo posto

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}.$$

La funzione che soddisfa le due condizioni è

$$\langle\cos\theta\rangle = \exp\left(-l\,\frac{T}{a}\right). \tag{127,6}$$

Questa è la formula richiesta. È da notare che per grandi distanze l il valore medio è $\langle\cos\theta\rangle \approx 0$, il che corrisponde all'indipendenza statistica delle direzioni dei domini sufficientemente lontani della molecola.

La formula (127,6) permette di determinare facilmente il quadrato medio della distanza R fra i due estremi della molecola. Se $\mathbf{t}(l)$ è il versore della tangente a un punto qualsiasi della molecola, il raggio vettore fra i suoi estremi è

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(l)\,dl$$

(L è la lunghezza totale della molecola). Scrivendo il quadrato dell'integrale in forma di un integrale doppio e prendendone la media, otteniamo

$$\langle R^2\rangle = \int_0^L\int_0^L \mathbf{t}(l_1)\,\mathbf{t}(l_2)\,dl_1\,dl_2 = \int_0^L\int_0^L \exp\left(-\frac{T}{a}\,|\,l_1 - l_2\,|\right)dl_1\,dl_2.$$

Il calcolo dell'integrale conduce finalmente alla formula

$$\langle R^2\rangle = 2\left(\frac{a}{T}\right)^2\left(\frac{LT}{a} - 1 + e^{-LT/a}\right). \tag{127,7}$$

Nel caso delle basse temperature ($LT \ll a$) questa formula dà

$$\langle R^2\rangle = L^2\left(1 - \frac{LT}{3a}\right); \tag{127,8}$$

per $T \to 0$ il quadrato medio $\langle R^2\rangle$ tende, come si doveva, al quadrato L^2 della lunghezza totale della molecola. Se invece $LT \gg a$ (temperature alte o lunghezze L sufficientemente grandi), allora

$$\langle R^2\rangle = \frac{2La}{T}. \tag{127,9}$$

In questo caso, $\langle R^2\rangle$ è proporzionale alla lunghezza della molecola, poiché il rapporto $\langle R^2\rangle/L^2$ tende a zero al crescere di L.

Capitolo XIII

SIMMETRIA DEI CRISTALLI

§ 128. *Elementi di simmetria di un reticolo cristallino*

Le piú correnti proprietà di simmetria dei corpi macroscopici consistono nella simmetria della disposizione delle particelle in questi corpi.

Gli atomi e le molecole in moto non occupano nel corpo posizioni ben determinate, e per dare una descrizione statistica rigorosa della loro posizione, è necessario introdurre la *funzione di densità* $\rho(x, y, z)$ che determina le probabilità delle diverse posizioni delle particelle: $\rho\, dV$ è la probabilità di una particella di trovarsi nell'elemento di volume dV. Le proprietà di simmetria della disposizione delle particelle sono determinate dalle trasformazioni delle coordinate (traslazioni, rotazioni, riflessioni) che lasciano inalterata la funzione $\rho(x, y, z)$. L'insieme di tutte queste *trasformazioni di simmetria* di un dato corpo ne costituisce il *gruppo di simmetria*.

Se il corpo è composto di atomi diversi, la funzione ρ deve essere definita per ogni tipo di atomi separatamente; tuttavia, questa circostanza non ha importanza poiché tutte queste funzioni avranno di fatto in un corpo reale la stessa simmetria. A tale scopo potrebbe servire anche la funzione ρ definita come la densità elettronica totale, creata da tutti gli atomi in ogni punto del corpo[1]).

Simmetria piú elevata hanno i corpi *isotropi*, cioè i corpi che hanno le stesse proprietà in tutte le direzioni; ne fanno parte i gas e i liquidi (e i solidi amorfi). È evidente che, per un tale corpo, tutte le posizioni di ogni particella nello spazio devono comunque essere equiprobabili, cioè deve essere ρ = costante.

Viceversa, nei *cristalli solidi anisotropi* la funzione di densità non si riduce affatto a una costante. Essa rappresenta in questo caso una funzione triperiodica (con periodi uguali a quelli del reticolo cristallino) e ha dei massimi accentuati nei punti corrispondenti ai nodi

---

[1]) Gli elettroni in moto possono creare non soltanto una densità media di cariche ($e\rho$), ma anche una densità media di corrente $\mathbf{j}(x, y, z)$. I corpi con correnti diverse da zero sono i corpi aventi una « struttura magnetica », ed è la simmetria della funzione vettoriale $\mathbf{j}(x, y, z)$ a determinare la simmetria di questa struttura. Essa è l'oggetto di studio di un altro volume del presente Corso (VIII).

del reticolo. Oltre alla simmetria di traslazione, il reticolo (cioè la funzione $\rho(x, y, z)$) gode in generale di simmetria anche rispetto alle diverse rotazioni e riflessioni. Si chiamano *equivalenti* i nodi che possono coincidere gli uni con gli altri per certe trasformazioni di simmetria.

Passando allo studio della simmetria del reticolo cristallino, occorre prima di tutto esplicitare gli elementi di cui questa simmetria può essere composta.

La base della simmetria del reticolo cristallino è la sua periodicità spaziale, vale a dire la proprietà di sovrapporsi con se stessa per *traslazioni* su determinate distanze e in determinate direzioni[1]); parleremo in dettaglio della simmetria di traslazione nel paragrafo seguente.

Accanto alla simmetria di traslazione, il reticolo può possedere anche la simmetria rispetto alle diverse rotazioni e riflessioni; gli elementi di simmetria corrispondenti (*assi* e *piani di simmetria*, *assi di rotazione speculare*) sono gli stessi di cui possono godere anche corpi simmetrici di dimensioni finite (vedi III, § 91).

Tuttavia, il reticolo cristallino può avere, inoltre, elementi di simmetria di tipo particolare, che rapppresentano le combinazioni con rotazioni e riflessioni. Consideriamo prima le combinazioni di traslazioni con gli assi di simmetria. La combinazione di un asse di simmetria con una traslazione perpendicolare a questo asse non conduce a nuovi elementi di simmetria. È facile vedere che la rotazione di un determinato angolo, con traslazione ulteriore perpendicolare all'asse, è equivalente a una semplice rotazione dello stesso angolo attorno ad un altro asse parallelo al primo. Quanto alla combinazione della rotazione attorno a un asse con la traslazione lungo lo stesso asse, essa conduce ad elementi di simmetria di nuovo tipo, ad *assi elicoidali*. Il reticolo ha un asse elicoidale di ordine n, se esso coincide con se stesso per la rotazione di un angolo pari a $2\pi/n$ attorno a un asse e per la traslazione contemporanea di una distanza d lungo lo stesso asse.

Eseguendo n volte la rotazione con traslazione attorno ad un asse elicoidale di ordine n, sposteremo semplicemente il reticolo lungo l'asse di una distanza pari a nd. Quindi, in presenza di un asse elicoidale il reticolo deve comunque possedere anche una periodicità semplice lungo questo asse con un periodo non superiore a nd. Questo vuol dire che l'asse elicoidale di ordine n può essere legato soltanto a traslazioni di distanze

$$d = \frac{p}{n} a \, (p = 1, 2, \ldots, n - 1),$$

[1]) Il reticolo cristallino deve essere supposto, in questo caso, infinito astraendosi dalla presenza nel cristallo di una superficie esterna.

dove a è il piú piccolo periodo del reticolo nella direzione dell'asse. Cosí, un asse elicoidale del secondo ordine può essere di un solo tipo, e cioè con traslazione di un semiperiodo; gli assi elicoidali del terzo ordine possono essere legati a traslazioni di 1/3 e 2/3 di periodo, ecc.

Analogamente, si può combinare una traslazione con un piano di simmetria. Una riflessione nel piano con una traslazione lungo una direzione perpendicolare a questo piano non conduce a nuovi elementi di simmetria, poiché una tale trasformazione, come è facile convincersene, equivale a una semplice riflessione in un altro piano parallelo al primo. Invece la combinazione di una riflessione con una traslazione lungo una direzione passante per lo stesso piano di riflessione conduce a un nuovo tipo di elementi di simmetria, ai cosiddetti *piani di strisciamento speculare*. Il reticolo ha un piano di strisciamento speculare se esso coincide con se stesso per la riflessione in questo piano e per la traslazione contemporanea di una determinata distanza d in una determinata direzione passante per lo stesso piano. Una doppia riflessione nel piano di strisciamento speculare implica una semplice traslazione di una distanza $2d$. È chiaro quindi che il reticolo può avere soltanto piani di strisciamento speculare tali in cui la traslazione vale $d = a/2$, dove a è la lunghezza del piú piccolo periodo del reticolo nella direzione di questa traslazione.

Per quanto concerne gli assi di rotazione speculare, la loro combinazione con traslazioni non conduce a nuovi tipi di elementi di simmetria. Infatti, ogni traslazione in questo caso può essere decomposta in due parti di cui una è perpendicolare all'asse, e l'altra le è parallela, cioè perpendicolare al piano di riflessione. Pertanto una trasformazione di rotazione speculare con una traslazione ulteriore equivale sempre a una stessa semplice trasformazione attorno ad un altro asse di rotazione speculare, parallelo al primo.

§ 129. *Reticolo di Bravais*

I periodi di traslazione del reticolo possono essere rappresentati dai vettori $\mathbf{a}$ diretti lungo la traslazione corrispondente e di valore uguale alla lunghezza della traslazione. Il reticolo cristallino ha una infinità di periodi di traslazione. Tuttavia non tutti questi periodi sono indipendenti gli uni dagli altri. Si possono sempre scegliere come fondamentali tre periodi (corrispondenti al numero di dimensioni dello spazio) non appartenenti allo stesso piano. Allora si può rappresentare ogni altro periodo come combinazione di tre vettori di cui ciascuno sarà un multiplo intero di uno dei periodi fondamentali. Indicando i periodi fondamentali con $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, un periodo arbitrario $\mathbf{a}$ avrà la forma

$$\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{129,1}$$

dove n_1, n_2, n_3 sono degli interi positivi o negativi, compreso lo zero.

La scelta dei periodi fondamentali non è univoca. Viceversa, essi si possono scegliere in un'infinità di modi. Siano $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ i periodi fondamentali; introduciamo al loro posto altri periodi $\mathbf{a}'_1$, $\mathbf{a}'_2$, $\mathbf{a}'_3$ in base alle formule

$$\mathbf{a}'_i = \sum_k \alpha_{ik}\mathbf{a}_k \quad (i,\ k = 1,\ 2,\ 3), \tag{129,2}$$

dove α_{ik} sono certi interi. Se i nuovi periodi $\mathbf{a}'_i$ sono anch'essi fondamentali, allora, in particolare, i precedenti periodi $\mathbf{a}_i$ si devono esprimere mediante $\mathbf{a}'_i$ come funzioni lineari a coefficienti interi; in questo caso, anche ogni altro periodo del reticolo potrà essere espresso mediante $\mathbf{a}'_i$. In altre parole, esprimendo a partire dalla (129,2) $\mathbf{a}_i$ in funzione di $\mathbf{a}'_i$, dobbiamo ottenere formule del tipo $\mathbf{a}_i = \Sigma\beta_{ik}\mathbf{a}'_k$ sempre con β_{ik} interi. Ma come è noto, il determinante $|\beta_{ik}|$ è pari all'inverso del determinante $|\alpha_{ik}|$. Poiché entrambi devono essere interi, ne segue che la condizione necessaria e sufficiente perché $\mathbf{a}'_i$ siano periodi fondamentali è l'uguaglianza

$$|\alpha_{ik}| = \pm 1. \tag{129,3}$$

Scegliamo un nodo del reticolo e partendo da esso riportiamo tre periodi fondamentali. Il parallelepipedo costruito su questi tre vettori si chiama *cella elementare* del reticolo. Tutto il reticolo può allora essere rappresentato in forma di un insieme di tali parallelepipedi regolarmente disposti. Tutte le celle elementari avranno evidentemente le stesse proprietà; esse hanno la stessa forma e lo stesso volume, ciascuna di esse contiene lo stesso numero di atomi di ogni tipo, disposti in modo identico.

In tutti i vertici delle celle elementari si trovano, evidentemente, atomi identici. Tutti questi vertici rappresentano, in altre parole, dei nodi equivalenti, e ciascuno di essi può essere sovrapposto su un altro mediante una traslazione di un periodo del reticolo. L'insieme di questi nodi equivalenti, che si possono sovrappore l'uno sull'altro con una traslazione, forma il cosiddetto *reticolo di Bravais* del cristallo. È evidente che il reticolo di Bravais non include in generale tutti i nodi del reticolo cristallino. Inoltre, esso non include neanche tutti i nodi equivalenti poiché nel reticolo possono esistere nodi equivalenti tali che coincidono gli uni con gli altri solo per trasformazioni contenenti rotazioni o riflessioni.

Si può costruire il reticolo di Bravais isolando uno dei nodi del reticolo cristallino ed eseguendo tutte le traslazioni possibili. Partendo da un altro nodo (non appartenente al primo reticolo di Bravais), otterremo un reticolo di Bravais spostato rispetto al primo. È chiaro quindi che il reticolo cristallino rappresenta, in generale, più reticoli di Bravais, incorporati gli uni negli altri; ciascuno di essi corrisponde a un determinato tipo e disposizione di atomi, e tut-

ti questi reticoli considerati come sistemi di punti, cioè dal punto di vista puramente geometrico, sono assolutamente identici.

Torniamo ancora alle celle elementari. Corrispondentemente alla scelta arbitraria dei periodi fondamentali non è univoca neanche la scelta delle celle elementari. Una cella elementare può essere costruita su periodi fondamentali qualsiasi. Le celle cosí ottenute hanno, ovviamente, forma diversa; ma il volume di tutte le celle è lo stesso. Per rendersene conto è piú facile agire nel seguente modo. Da quanto detto segue che ogni cella elementare contiene uno dei nodi appartenenti a ciascuno dei reticoli di Bravais che si possono costruire in un dato cristallo. Quindi, il numero di celle elementari in un dato volume è sempre uguale al numero di atomi di un determinato tipo e disposizione, cioè non dipende dalla scelta della cella. Pertanto non dipende dalla scelta della cella neanche il volume di ciascuna di esse, uguale al volume totale diviso per il numero di celle.

§ 130. *Sistemi cristallini*

Passiamo ora allo studio di tutti i tipi possibili di simmetria dei reticoli di Bravais.

Dimostriamo preliminarmente un teorema generale inerente alla simmetria dei reticoli cristallini rispetto alle rotazioni. Vediamo quali assi di simmetria può avere il reticolo. Sia A (fig. 55) uno dei nodi del reticolo di Bravais per il quale passa (perpendicolarmente al piano della figura) l'asse di simmetria. Se B è un altro nodo distante da A di uno dei periodi di traslazione, allora per B deve passare un asse di simmetria analogo.

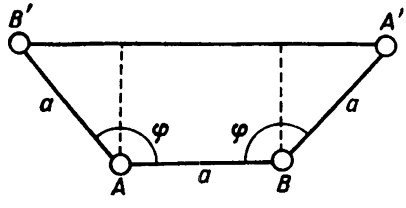

Fig. 55

Eseguiamo ora una rotazione attorno ad un asse passante per A di un angolo $\varphi = 2\pi/n$ (n è l'ordine dell'asse). Il punto B con l'asse che passa per esso occuperà allora la posizione B'. Una rotazione analoga attorno a B sposta A in A'. Per ipotesi, i punti A' e B' appartengono allo stesso reticolo di Bravais e possono quindi essere portati a coincidere l'uno con l'altro mediante una traslazione. Pertanto la distanza $A'B'$ deve anche essere un periodo di traslazione del reticolo. Se a è il periodo piú breve in una data direzione, allora la distanza $A'B'$ deve essere pari ad ap con p intero. Si vede dalla figura che questo conduce all'equazione

$$a + 2a \operatorname{sen} (\varphi - \tfrac{\pi}{2}) = a - 2a \cos \varphi = ap$$

o

$$\cos\varphi = \frac{1-p}{2}.$$

Poiché $|\cos\varphi| \leqslant 1$, p può essere qui pari a 3, 2, 1, 0. Questi valori conducono rispettivamente a $\varphi = 2\pi/n$ con $n = 2, 3, 4, 6$. Quindi, il reticolo cristallino può avere assi di simmetria soltanto dell'ordine 2, 3, 4 e 6.

Passiamo ora allo studio dei tipi possibili di simmetria del reticolo di Bravais rispetto alle rotazioni e riflessioni. Questi tipi di simmetria si chiamano *sistemi cristallini* o *singonie*. Ciascuno di essi rappresenta un determinato insieme di assi e di piani di simmetria, cioè un gruppo puntuale.

È facile vedere che ogni nodo del reticolo di Bravais ne è il centro di simmetria. Infatti, ad ogni atomo nel reticolo di Bravais corrisponde un altro atomo disposto su una stessa retta con il dato nodo e con il primo atomo in modo tale che entrambi gli atomi sono equidistanti dal nodo. Se il centro di simmetria è l'unico elemento di simmetria (oltre alle traslazioni) del reticolo di Bravais si ha

1. Sistema triclino. Questo sistema è il meno simmetrico di tutti e corrisponde al gruppo puntuale C_i. I nodi del reticolo triclino di Bravais si trovano ai vertici di parallelepipedi identici, i cui spigoli e gli angoli fra questi sono arbitrari; un parallelepipedo simile è rappresentato nella fig. 56. Si è soliti indicare i reticoli di Bravais con simboli particolari; il reticolo del sistema triclino si indica con Γ_t.

2. Sistema monoclino. È il sistema seguente secondo il grado di simmetria. I suoi elementi di simmetria sono un asse del secondo ordine e un piano di simmetria perpendicolare a questo asse, cioè questo sistema è il gruppo puntuale C_{2h}. Di questa simmetria gode un parallelepipedo retto con una base arbitraria. Il reticolo di Bravais di questo sistema può essere costruito in due modi. Nel primo caso, un sempilce reticolo monoclino di Bravais (Γ_m) con i nodi disposti ai vertici dei parallelepipedi retti (nella direzione b) aventi come faccia ac un parallelogrammo arbitrario (fig. 56). Nel secondo caso, un reticolo a basi centrate (Γ_m^b) e con i nodi disposti non soltanto ai vertici, ma anche nei centri delle facce rettangolari opposte dei parallelepipedi.

3. Sistema rombico (o ortogonale) corrispondente al gruppo puntuale D_{2h}. È la simmetria di un parallelepipedo retto con spigoli di lunghezze arbitrarie. Al sistema rombico si riferiscono quattro tipi di reticolo di Bravais. Nel reticolo rombico semplice (Γ_0) i nodi sono disposti ai vertici dei parallelepipedi retti. Nel reticolo a basi centrate (Γ_0^b) i nodi si trovano anche nei centri di due facce opposte di ciascun parallelepipedo. Inoltre, nel reticolo a volume centrato (Γ_0^v) i nodi si trovano ai vertici e nei centri dei

parallelepipedi e, infine, nel reticolo a facce centrate (Γ_0^f) i nodi si trovano non soltanto ai vertici, ma anche nei centri di tutte le facce.

4. Sistema tetragonale (o quadratico) che è il gruppo puntuale D_{4h}; è la simmetria di cui gode un prisma retto a

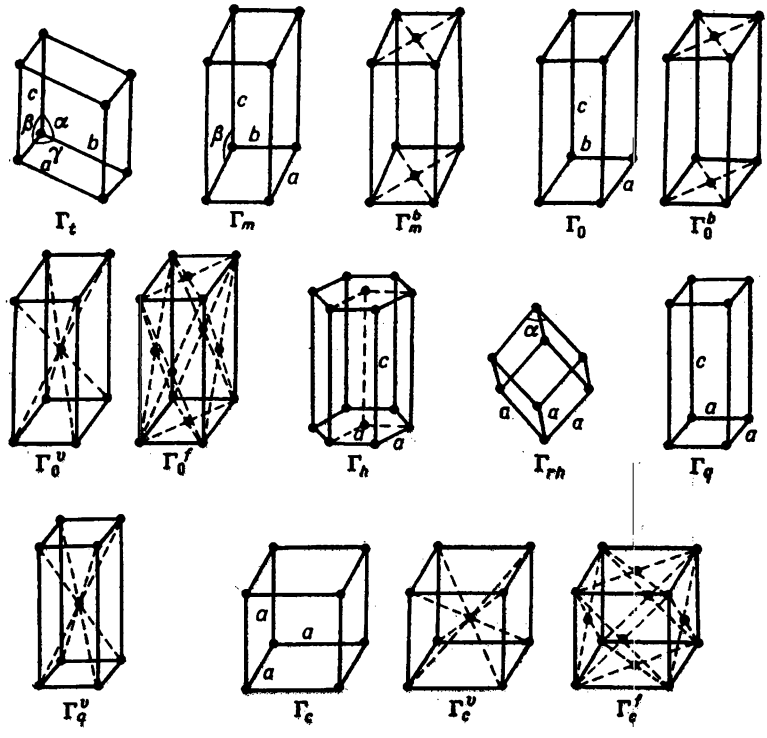

Fig. 56

base quadrata. Si possono realizzare in due modi i reticoli di Bravais di questo sistema. E precisamente, esistono reticoli tetragonali di Bravais semplice e a volume centrato (indicati rispettivamente con Γ_q e Γ_q^v) con i nodi disposti rispettivamente ai vertici, e nei centri e ai vertici dei prismi retti a basi quadrate.

5. Sistema romboedrico (o trigonale) corrispondente al gruppo puntuale D_{3d}; di tale simmetria gode un romboedro (figura che si ottiene per estensione o compressione di un cubo lungo la sua diagonale spaziale). Nell'unico reticolo possibile di Bravais di questo sistema (Γ_{rh}) i nodi si trovano ai vertici dei romboedri.

6. Sistema esagonale corrispondente al gruppo puntuale D_{6h}; di tale simmetria gode un prisma a sei facce regolari. Il reticolo di Bravais di questo sistema (Γ_h) può essere realizzato in un solo modo: i suoi nodi sono disposti ai vertici dei prismi a sei facce regolari e nei centri delle loro basi esagonali. È utile indicare la seguente differenza fra i reticoli di Bravais romboedrico ed esagonale. Sia nell'uno che nell'altro i nodi sono disposti nei piani perpendicolari a un asse del sesto (o del terzo) ordine in modo tale da formare una rete di triangoli equilateri. Ma nel reticolo esagonale, in questi piani successivi (lungo l'asse C_6) i nodi sono disposti direttamente l'uno dietro l'altro (nella fig. 57 questi piani sono rappresentati in piano). Nel reticolo romboedrico, invece, in ogni piano successivo i nodi sono disposti sopra i centri dei triangoli formati dai nodi del precedente piano (cerchietti e croci nella fig. 57).

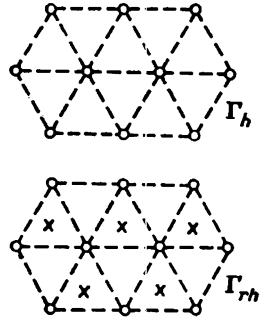

Fig. 57

7. Sistema cubico corrispondente al gruppo puntuale O_h; è la simmetria di un cubo. A questo sistema si riferiscono tre tipi di reticolo di Bravais; un reticolo cubico semplice (Γ_c), un reticolo a volume centrato (Γ_c^v) e un reticolo a facce centrate (Γ_c^f).

Ciascuno dei sistemi nella successione di sistemi triclino, monoclino, rombico, tetragonale e cubico gode di simmetria maggiore rispetto a tutti i precedenti. In altre parole, ciascun sistema successivo contiene tutti gli elementi di simmetria dei sistemi precedenti. In questo senso, il sistema romboedrico gode di simmetria piú elevata che quello monoclino e, al tempo stesso, di una simmetria piú bassa che i sistemi cubico ed esagonale: i suoi elementi di simmetria appartengono sia all'uno che all'altro. Questi ultimi due sistemi sono i piú simmetrici.

Indichiamo ancora un fatto. A prima vista potrebbe sembrare che siano possibili altri tipi di reticoli di Bravais, oltre ai quattordici tipi elencati. Cosí, se si aggiungesse al reticolo tetragonale semplice un nodo nei centri delle basi quadrate opposte dei prismi il reticolo avrebbe, come prima, la simmetria tetragonale. Tuttavia è facile vedere che in questo caso non otterremmo un nuovo reticolo di Bravais. Infatti, congiungendo i nodi di un tale reticolo nel modo indicato nella fig. 58 (con linee tratteggiate), vediamo che il nuovo reticolo è sempre lo stesso reticolo tetragonale semplice. Possiamo facilmente convincerci che lo stesso si riferisce a tutti gli altri casi simili.

I parallelepipedi del reticolo di Bravais, rappresentati nella fig. 56, godono di per sé di tutti gli elementi di simmetria del siste-

ma cui si riferiscono. Tuttavia, bisogna tener presente che in tutti i casi, ad eccezione dei reticoli di Bravais semplici, questi parallelepipedi non sono delle celle elementari: i periodi su cui sono costruiti non sono periodi fondamentali. Si possono scegliere come periodi fondamentali nei reticoli di Bravais a facce centrate i vettori di un vertice del parallelepipedo nel centro delle facce; nei reticoli a volume centrato i vettori tracciati dai vertici ai centri dei parallelepipedi, ecc. Nella fig. 59 sono rappresentate le celle elementari dei reticoli cubici Γ_c^f e Γ_c^v; queste celle sono romboedri e come tali non godono

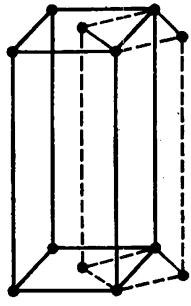

Fig. 58

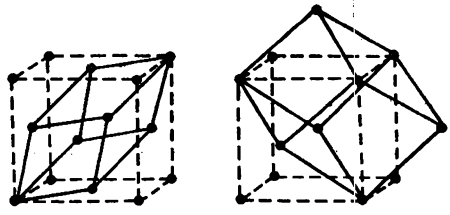

Fig. 59

affatto di tutti gli elementi di simmetria del sistema cubico. È evidente che il volume v_f di un parallelepipedo di Bravais a facce centrate è di 4 volte superiore al volume della cella elementare: $v_f = 4v$; quanto ai volumi di un parallelepipedo a volume centrato e di un parallelepipedo a basi centrate, essi sono pari al doppio del volume della cella elementare: $v_v = 2v$, $v_b = 2v$.

Per determinare completamente un reticolo di Bravais triclino, occorre indicare sei grandezze: le lunghezze degli spigoli dei suoi parallelepipedi e gli angoli fra gli spigoli; per un reticolo monoclino, invece, sono sufficienti quattro grandezze, poiché due degli angoli fra gli spigoli sono sempre retti, ecc. Analogamente è facile stabilire che i reticoli di Bravais dei diversi sistemi sono determinati dal seguente numero di grandezze (lunghezze degli spigoli dei parallelepipedi o angoli fra gli spigoli):

Reticolo triclino	6
Reticolo monoclino	4
Reticolo rombico	3
Reticolo tetragonale	2
Reticolo romboedrico	2
Reticolo esagonale	2
Reticolo cubico	1

§ 131. *Classi cristalline*

In alcuni fenomeni che si possono ritenere macroscopici il cristallo si comporta come un corpo continuo omogeneo. Le proprietà macroscopiche del cristallo dipendono soltanto dalla direzione in esso. Cosí, le proprietà del passaggio della luce attraverso un cristallo dipendono soltanto dalla direzione del raggio luminoso; la dilatazione termica del cristallo si verifica, in generale, in modo diverso nelle diverse direzioni; infine, le deformazioni elastiche del cristallo sotto l'azione di queste o quelle forze esterne dipendono anche dalle direzioni.

D'altra parte, la simmetria dei cristalli fa sí che diverse direzioni sono equivalenti. Lungo queste direzioni equivalenti tutte le proprietà macroscopiche del cristallo saranno esattamente le stesse. Possiamo quindi dire che le proprietà macroscopiche del cristallo sono definite dalla simmetria delle direzioni nel cristallo. Se, per esempio, il cristallo ha un centro di simmetria, ad ogni direzione sarà equivalente la direzione opposta.

La simmetria di traslazione del reticolo non conduce all'equivalenza di direzioni qualsiasi: le traslazioni non cambiano in generale le direzioni. Per la stessa ragione, per la simmetria delle direzioni la differenza fra gli assi elicoidali e gli assi di simmetria semplici o fra i piani di simmetria semplici e i piani di strisciamento speculare è inessenziale.

Quindi, la simmetria delle direzioni e, di conseguenza, le proprietà macroscopiche del cristallo sono determinate dall'insieme dei suoi assi e piani di simmetria; gli assi elicoidali e i piani di strisciamento vanno allora considerati come assi e piani semplici. Tali insiemi di elementi di simmetria sono detti *classi cristalline*.

Come già sappiamo, un cristallo reale si può considerare come un insieme di piú reticoli di Bravais dello stesso tipo, incorporati gli uni, negli altri. Grazie a questa sovrapposizione dei reticoli di Bravais, la simmetria di un cristallo reale differisce, in generale, dalla simmetria del reticolo di Bravais corrispondente.

In particolare, l'insieme degli elementi di simmetria della classe di un dato cristallo differisce in generale dal suo sistema. È evidente che l'aggiunta al reticolo di Bravais di nuovi nodi implica soltanto la scomparsa di alcuni suoi assi o piani di simmetria, e non la comparsa di nuovi. Pertanto la classe cristallina contiene meno, o almeno lo stesso numero, elementi di simmetria che il sistema corrispondente, cioè l'insieme degli assi e dei piani di simmetria del reticolo di Bravais di un dato cristallo.

Da quanto detto deriva il modo che permette di determinare tutte le classi che si riferiscono a un dato sistema. A tale scopo occorre trovare tutti i gruppi puntuali contenenti tutti o soltanto alcuni elementi di simmetria del sistema. Tuttavia, può allora risultare

che un gruppo cosí ottenuto sia formato di elementi di simmetria che appartengono non a uno, ma a piú sistemi. Come abbiamo visto al paragrafo precedente, tutti i reticoli di Bravais hanno un centro di simmetria. Pertanto il gruppo puntuale C_i è contenuto in tutti i sistemi. Ciò nondimeno, la distribuzione delle classi cristalline in sistemi deve essere, dal punto di vista fisico, univoca. E precisamente, ogni classe deve essere riferita al sistema meno simmetrico fra quelli che la contengono. Cosí, la classe C_i deve essere riferita al sistema triclino che oltre al centro di inversione non gode di nessun altro elemento di simmetria. Data questa distribuzione delle classi, un cristallo avente un determinato reticolo di Bravais non si riferirà mai alla classe per la cui realizzazione sarebbe sufficiente un reticolo di Bravais di un sistema inferiore (c'è una sola eccezione, vedi piú avanti).

La necessità che questa condizione sia verificata è evidente dal punto di vista fisico. Infatti, fisicamente è assolutamente improbabile che gli atomi di un cristallo, che si riferiscono al suo reticolo di Bravais, siano disposti in un modo piú simmetrico di quanto lo richieda la simmetria del cristallo. Inoltre, se una tale disposizione fosse per caso realizzata, sarebbe sufficiente un'azione esterna qualsiasi, anche debole (per esempio, un riscaldamento), perché questa disposizione, in quanto non legata alla simmetria del cristallo in modo essenziale, si rompa. Per esempio, se un cristallo riferito a una classe per la cui realizzazione sarebbe sufficiente il sistema tetragonale avesse il reticolo cubico di Bravais, un'azione trascurabile potrebbe allungare od accorciare uno degli spigoli della cella cubica trasformandola in un prisma retto a base quadrata.

Si vede da questo esempio che la possibilità di trasformare con una deformazione infinitesima il reticolo di Bravais del sistema superiore in un reticolo del sistema inferiore è qui di grande importanza. Esiste però un'eccezione, un caso in cui una tale trasformazione è impossibile. E precisamente, il reticolo esagonale di Bravais non può essere trasformato con nessuna deformazione infinitesima in un reticolo del sistema romboedrico la cui simmetria è piú bassa; infatti, dalla fig. 57 si vede che per trasformare un reticolo esagonale in quello romboedrico, è necessario spostare di una grandezza finita i nodi negli strati alternati: dai vertici nei centri dei triangoli. Cosí, tutte le classi del sistema romboedrico vengono realizzate sia dai reticoli di Bravais esagonali che da quelli romboedrici[1].

Quindi, per determinare tutte le classi cristalline, bisogna partire dalla ricerca dei gruppi puntuali di un sistema meno simmetrico, cioè del sistema triclino, passando poi gradualmente a sistemi di simmetria superiore e lasciando da parte i gruppi puntuali, cioè le

[1]) I cristalli delle classi romboedriche con reticolo esagonale di Bravais si è soliti riferirli al sistema romboedrico.

classi, già riferiti ai sistemi inferiori. Risulta che esistono in tutto 32 classi; diamo l'elenco di queste classi distribuite secondo i sistemi.

Sistema	Classi
Triclino	C_1, C_i
Monoclino	C_s, C_2, C_{2h}
Rombico	C_{2v}, D_2, D_{2h}
Tetragonale	S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}
Romboedrico	C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}
Esagonale	C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}
Cubico	T, T_h, T_d, O, O_h

In ciascuna delle serie di classi scritte l'ultima classe è la piú simmetrica e contiene tutti gli elementi di simmetria del sistema corrispondente. Le classi la cui simmetria coincide con quella del sistema si chiamano *oloedriche*. Le classi il cui numero di diverse trasformazioni della simmetria (rotazioni e riflessioni, compresa la trasformazione identica) è di due e di quattro volte inferiore a quello della classe oloedrica si chiamano rispettivamente *emiedriche* e *tetraedriche*. Cosí, nel sistema cubico la classe O_h è oloedrica, le classi O, T_h, T_d sono emiedriche e la classe T, tetraedrica.

§ 132. *Gruppi spaziali*

Dopo aver studiato la simmetria dei reticoli di Bravais e la simmetria delle direzioni nel cristallo possiamo, infine, passare allo studio della simmetria reale totale dei reticoli cristallini. A differenza della simmetria macroscopica dei cristalli studiata al paragrafo precedente, si può chiamare questa simmetria microscopica. La simmetria microscopica definisce le proprietà del cristallo che dipendono dalla disposizione degli atomi nel suo reticolo (per esempio, la diffusione dei raggi X da parte del cristallo).

L'insieme di questi elementi di simmetria (reale) del reticolo cristallino si chiama *gruppo spaziale*. Il reticolo gode sempre di una determinata simmetria di traslazione e, inoltre, può avere assi di simmetria semplici ed elicoidali, assi di rotazione speculare e piani di simmetria semplici e di strisciamento speculare. Quanto alla simmetria di traslazione del reticolo, essa è ben determinata dal reticolo di Bravais, poiché, per sua definizione, il reticolo cristallino non può avere nessun periodo di traslazione, oltre ai periodi del suo reticolo di Bravais. Pertanto, per determinare il gruppo spaziale del cristallo, è sufficiente indicare il reticolo di Bravais ed elencare gli elementi di simmetria legati alle rotazioni e alle riflessioni. È ovvio che in questo caso deve essere indicata anche la disposizione reciproca di questi assi e piani di simmetria. Inoltre, bisogna tener presente che la simmetria di traslazione del reticolo cristallino conduce al fatto che se il reticolo ha un asse o un piano di simmetria, esiste allora una infinità di tali assi o piani mutuamente

paralleli e coincidenti gli uni con gli altri per traslazioni di periodi traslatori del reticolo. Infine, oltre a questi assi (piani) di simmetria, separati dai periodi del reticolo, la presenza contemporanea della simmetria di traslazione e degli assi (piani) di simmetria conduce alla comparsa di altri assi (piani) che non possono essere sovrapposti su quelli iniziali con una traslazione di un certo periodo. Per esempio, la presenza di un piano di simmetria conduce alla comparsa non soltanto di piani ad esso paralleli, distanti di un periodo gli uni dagli altri, ma anche di piani di simmetria che dimezzano questi periodi. Infatti, è facile vedere che la riflessione in un determinato piano con una traslazione ulteriore di una distanza d nella direzione perpendicolare al piano è equivalente a una semplice riflessione in un piano parallelo al piano iniziale e distante da esso di $d/2$.

Tutti i gruppi spaziali possibili sono distribuiti secondo le classi cristalline. E precisamente, ogni gruppo spaziale si riferisce alla classe in cui l'insieme degli assi e dei piani di simmetria è lo stesso che nel gruppo spaziale se in questo ultimo non si fa distinzione fra gli assi semplici ed elicoidali e i piani semplici e di strisciamento. Sono possibili in tutto 230 diversi gruppi spaziali[1]). Essi sono stati scoperti originariamente da *E. S. Fiodorov* (1895). I gruppi spaziali sono distribuiti in classi nel seguente modo (tab. 1):

Tabella 1

Classe	Numero di gruppi	Classe	Numero di gruppi
C_1	1	S_6	2
C_i	1	C_{3v}	6
C_s	4	D_3	7
C_2	3	D_{3d}	6
C_{2h}	6	C_{3h}	1
C_{2v}	22	C_6	6
D_2	9	C_{6h}	2
D_{2h}	28	D_{3h}	4
S_4	2	C_{6v}	4
C_4	6	D_6	6
C_{4h}	6	D_{6h}	4
D_{2d}	12	T	5
C_{4v}	12	T_h	7
D_4	10	T_d	6
D_{4h}	20	O	8
C_3	4	O_h	10

[1]) Comprese 11 coppie di gruppi spaziali che differiscono soltanto per la direzione della rotazione intorno ai loro assi elicoidali.

Non elencheremo qui gli elementi di simmetria di tutti i gruppi spaziali, il che sarebbe molto laborioso. Si può trovarne l'elenco in manuali-guide cristallografici speciali[1]).

I gruppi spaziali non contenenti assi elicoidali o piani di strisciamento si chiamano gruppi *simmorfi*; esistono in tutto 73 di questi gruppi. Gli altri 157 gruppi spaziali contengono i suddetti elementi di simmetria. È da notare che i reticoli cristallini che si riferiscono ai gruppi spaziali non simmorfi, devono contenere a priori almeno due atomi identici nella cella elementare. Infatti, poiché una rotazione attorno all'asse elicoidale o una riflessione nel piano di strisciamento sono legate a una traslazione di una parte del periodo fondamentale, questa trasformazione non fa coincidere i nodi del reticolo di Bravais; il reticolo cristallino deve quindi essere costruito almeno di due reticoli di Bravais incorporati l'uno nell'altro e riempiti di atomi identici.

§ 133. *Reticolo inverso*

Tutte le grandezze fisiche che caratterizzano le proprietà di un reticolo cristallino godono della stessa periodicità che il reticolo stesso. Tali sono, per esempio, la densità di carica creata dagli elettroni degli atomi nel reticolo, la probabilità degli atomi di trovarsi in uno o in un altro punto del reticolo, ecc. Supponiamo che la funzione $U(\mathbf{r})$ rappresenti una di queste grandezze. La sua periodicità significa che

$$U(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = U(\mathbf{r}) \tag{133,1}$$

per tutti gli n_1, n_2, n_3 interi ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ sono i periodi fondamentali del reticolo).

Sviluppiamo la funzione periodica $U(\mathbf{r})$ in serie tripla di Fourier. Si può scrivere questo sviluppo nella forma

$$U = \sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}}^{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}}, \tag{133,2}$$

dove la sommatoria è estesa a tutti i valori possibili del vettore $\mathbf{b}$. Questi valori possibili del vettore $\mathbf{b}$ sono determinati se la funzione U, rappresentata nella forma della serie (133,2), soddisfa la condizione di periodicità (133,1). Questo vuol dire che tutti i fattori esponenziali non devono cambiare sostituendo $\mathbf{r}$ con $\mathbf{r} + \mathbf{a}$, dove $\mathbf{a}$ è un periodo qualsiasi del reticolo. È necessario a tale scopo che il

---

[1]) Si può trovare la descrizione completa dei gruppi spaziali, per esempio, nel lioro di *G. Ja. Ljubarskij*, Teorija grupp i ejo primenenija v fizike (Teoria dei gruppi e sue applicazioni in fisica, appendice IV), Fizmatgiz, 1958 o in *International tables for X-ray crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1952. In queste ultime sono dati anche tutti i punti equivalenti per ogni gruppo spaziale.

prodotto scalare $\mathbf{ab}$ sia sempre un multiplo intero di 2π. Prendendo come $\mathbf{a}$ successivamente i periodi fondamentali $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, dobbiamo quindi avere

$$\mathbf{a}_1\mathbf{b} = 2\pi p_1, \quad \mathbf{a}_2\mathbf{b} = 2\pi p_2, \quad \mathbf{a}_3\mathbf{b} = 2\pi p_3,$$

dove p_1, p_2, p_3 sono interi positivi o negativi (compreso lo zero). La soluzione di queste tre equazioni si scrive nella forma

$$\mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3, \tag{133,3}$$

dove i vettori $\mathbf{b}_i$ sono determinati in funzione di $\mathbf{a}_i$ mediante

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2], \quad v = \mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]. \tag{133,4}$$

Quindi, abbiamo determinato i valori possibili del vettore $\mathbf{b}$. La sommatoria nella (133,2) si estende a tutti i valori interi p_1, p_2, p_3.

Dal punto di vista geometrico, il prodotto $v = \mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$ è il volume del parallelepipedo costruito sui vettori $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, cioè il volume della cella elementare, mentre i prodotti $[\mathbf{a}_1\,\mathbf{a}_2]$, ecc. sono le aree delle tre facce di questa cella. I vettori $\mathbf{b}_i$ hanno, quindi, la dimensione dell'inverso di una lunghezza e sono di grandezza pari all'inverso delle altezze (moltiplicate per 2π) del parallelepipedo costruito sui vettori $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$.

Si vede dalle (133,4) che fra $\mathbf{b}_i$ e $\mathbf{a}_i$ esistono le relazioni

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_k = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq k, \\ 2\pi, & \text{se } i = k. \end{cases} \tag{133,5}$$

Questo significa che il vettore $\mathbf{b}_1$ è perpendicolare ai vettori $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$; la stessa cosa vale per $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$.

Dopo aver determinato i vettori $\mathbf{b}_i$ possiamo formalmente costruire il reticolo con periodi fondamentali $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$. Il reticolo cosí costruito si chiama reticolo *inverso*, e i vettori $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ sono i periodi (fondamentali) del reticolo inverso[1]).

Calcoliamo il volume della cella elementare del reticolo inverso. Esso è

$$v' = \mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2\mathbf{b}_3].$$

Sostituendovi le espressioni (133,4), troviamo

$$v' = \frac{(2\pi)^3}{v^3}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3][[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1][\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]] = \frac{(2\pi)^3}{v^3}([\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]\,\mathbf{a}_1)([\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]\,\mathbf{a}_2)$$

---

[1]) La definizione (133,4) usata nella letteratura fisica moderna si differisce da quella utilizzata nella cristallografia pura per il fattore 2π.

o, finalmente.

$$v' = \frac{(2\pi)^3}{v}. \tag{133,6}$$

È evidente che la cella del reticolo inverso del reticolo triclino di Bravais è anche un parallelepipedo arbitrario. Analogamente, i reticoli inversi dei reticoli semplici di Bravais di altri sistemi sono anche reticoli semplici dello stesso sistema; per esempio, il reticolo inverso del reticolo cubico semplice di Bravais ha pure una cella cubica semplice. Inoltre, con una semplice costruzione si può facilmente vedere che il reticolo inverso dei reticoli di Bravais a facce centrate (rombico, tetragonale e cubico) è un reticolo a volume centrato dello stesso sistema; in questo caso, il volume del parallelepipedo di Bravais del reticolo inverso è $v'_v = 8\,(2\pi)^3/v_f$, dove v_f è il volume del parallelepipedo di Bravais del reticolo diretto. Viceversa, al reticolo a volume centrato diretto corrisponde il reticolo a facce centrate inverso, e si ha di nuovo $v'_f = (2\pi)^3 8/v_v$. Infine, per il reticolo diretto a basi centrate il reticolo inverso ha pure celle a basi centrate, dove $v'_b = (2\pi)^3 4/v_b$.

Come è noto, un'equazione della forma $\mathbf{br}$ = costante, dove $\mathbf{b}$ è un vettore costante, descrive un piano perpendicolare al vettore $\mathbf{b}$ e che si trova a distanza costante/b dall'origine delle coordinate. Prendiamo come origine delle coordinate uno dei nodi del reticolo di Bravais, e sia $\mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3$ un vettore del reticolo inverso (p_1, p_2, p_3 sono degli interi). Scrivendo anche $\mathbf{r}$ nella forma $\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, otteniamo un'equazione del piano nella forma

$$\mathbf{ba}/2\pi = n_1p_1 + n_2p_2 + n_3p_3 = m, \tag{133,7}$$

dove m è una costante data. Affinché questa equazione rappresenti un piano riempito di una infinità di nodi del reticolo di Bravais (tali piani si chiamano piani *cristallini*), è necessario che essa sia soddisfatta dall'insieme degli interi n_1, n_2, n_3. È evidente che a tale scopo anche la costante m deve essere un numero intero. Per p_1, p_2, p_3 assegnati e per i diversi valori interi assunti dalla costante m l'equazione (133,7) determina, quindi, una infinità di piani cristallini che sono tutti paralleli. A ciascun vettore del reticolo inverso corrisponde una famiglia di piani cristallini paralleli cosí determinati.

I numeri p_1, p_2, p_3 nella (133,7) si possono supporre come primi tra loro, non aventi cioè un divisore comune, ad eccezione dell'unità. Se un tale divisore esistesse, si potrebbero dividere per esso i due membri dell'equazione e si otterrebbe un'equazione della stessa forma. I numeri p_1, p_2, p_3 sono detti gli *indici di Miller* della data famiglia di piani cristallini e si indicano con il simbolo $(p_1p_2p_3)$.

Il piano (133,7) interseca gli assi coordinati (scelti lungo i periodi fondamentali $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$) nei punti ma_1/p_1, ma_2/p_2, ma_3/p_3. Il rapporto

fra le lunghezze dei segmenti (misurate rispettivamente in unità a_1, a_2, a_3) tra il piano e gli assi coordinati è $\frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}$, cioè queste lunghezze sono inversamente proporzionali agli indici di Miller. Così, gli indici di Miller dei piani paralleli ai piani coordinati (cioè intersecanti sugli assi dei segmenti nel rapporto $\infty:\infty:1$) sono pari a (100), (010), (001) rispettivamente per tre piani coordinati I piani paralleli al piano diagonale del parallelepipedo di base del reticolo hanno gli indici (111), ecc.

È facile determinare la distanza fra due piani consecutivi di una stessa famiglia. La distanza del piano (133,7) dall'origine delle coordinate è $2\pi m/b$, dove b è la « lunghezza » del dato vettore del reticolo inverso. Per il piano seguente questa distanza è $2\pi\ (m+1)/b$. La distanza d fra questi due piani è

$$d = \frac{2\pi}{b}. \tag{133,8}$$

Diamo una formula utile nelle applicazioni:

$$\sum_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{br}} = v \sum_{\mathbf{a}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{a}), \tag{133,9}$$

dove la sommatoria del primo e del secondo membro è estesa a tutti i vettori dei reticoli diretto e inverso. La somma a secondo membro dell'uguaglianza è una funzione di $\mathbf{r}$ che è periodica nel reticolo diretto; l'espressione a primo membro è il suo sviluppo in serie di Fourier[1]). Una formula analoga

$$\sum_{\mathbf{a}} e^{i\mathbf{ka}} = v' \sum_{\mathbf{b}} \delta(\mathbf{k}-\mathbf{b}) \tag{133,10}$$

deriva immediatamente dalla (133,9), data la relazione reciproca fra i reticoli diretto e inverso.

§ 134. *Rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali*

Le applicazioni fisiche della teoria della simmetria sono di solito legate all'utilizzazione dell'apparato matematico delle cosiddette rappresentazioni dei gruppi. In questo paragrafo ci soffermeremo sul problema della classificazione e del metodo di costruzione delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali[2]).

Riassumiamo, prima di tutto, in termini propriamente matematici, quanto è stato esposto nei paragrafi precedenti circa la struttura dei gruppi spaziali.

---

[1]) La divergenza della somma per $\mathbf{r} = \mathbf{a}$ è dovuta al fatto che il reticolo è infinito. Considerando un reticolo di volume grande ma finito, bisogna porre il valore della somma per $\mathbf{r} = \mathbf{a}$ pari al numero N di celle nel reticolo.

[2]) Si suppone che il lettore conosca la teoria dei gruppi almeno nella misura di quanto è stato esposto nel III, capitolo XII.

Ogni gruppo spaziale contiene un sottogruppo di traslazione che include un'infinità di tutte le traslazioni possibili che fanno coincidere il reticolo con se stesso. Questo sottogruppo rappresenta, dal punto di vista matematico, quello che si chiama reticolo di Bravais del cristallo. Un gruppo spaziale completo si ottiene da questo sottogruppo aggiungendo n elementi di simmetria contenenti rotazioni e riflessioni, dove n è il numero di trasformazioni della simmetria della classe cristallina corrispondente; chiameremo questi elementi *elementi di rotazione*. Si può rappresentare ogni elemento del gruppo spaziale come prodotto di una traslazione per un elemento di rotazione[1]).

Se il gruppo spaziale non contiene assi elicoidali e piani di strisciamento (gruppo simmorfo), come n elementi di rotazione si possono semplicemente prendere n trasformazioni della simmetria (rotazioni e riflessioni) della classe cristallina. Nei gruppi non simmorfi gli elementi di rotazione rappresentano rotazioni e riflessioni con contemporanea traslazione di una determinata frazione di uno dei periodi fondamentali del reticolo.

Per caratterizzare piú chiaramente gli elementi del gruppo spaziale, è comodo indicarli con i simboli $(P \mid \mathbf{t})$, dove P è una rotazione o una riflessione, e $\mathbf{t}$ il vettore della traslazione contemporanea; quando il raggio vettore $\mathbf{r}$ di un punto subisce un'azione, si ha $(P \mid \mathbf{t})\,\mathbf{r} = P\mathbf{r} + \mathbf{t}$. La moltiplicazione degli elementi si esegue in base alla regola evidente

$$(P' \mid \mathbf{t}')\,(P \mid \mathbf{t}) = (P'P \mid P'\mathbf{t} + \mathbf{t}'). \tag{134,1}$$

L'elemento inverso dell'elemento $(P \mid \mathbf{t})$ è

$$(P \mid \mathbf{t})^{-1} = (P^{-1} \mid -P^{-1}\mathbf{t}); \tag{134,2}$$

moltiplicato per $(P \mid \mathbf{t})$ esso dà l'elemento unitario del gruppo $(E \mid 0)$, dove E è il simbolo della trasformazione di rotazione identica.

In particolare, le traslazioni pure si indicano con $(E \mid \mathbf{a})$, dove $\mathbf{a}$ è uno dei periodi del reticolo. Gli elementi di rotazione nei gruppi simmorfi scelti nel modo suindicato sono elementi del tipo $(P \mid 0)$. Nei gruppi non simmorfi, invece, gli elementi di rotazione sono del tipo $(P/\boldsymbol{\tau})$, dove $\boldsymbol{\tau}$ è la parte del periodo del reticolo di cui è stata eseguita una traslazione sull'asse elicoidale o nel piano di strisciamento. Nel primo caso, l'insieme delle trasformazioni di rotazione $(P \mid 0)$ forma esso stesso un sottogruppo del gruppo spaziale. Nel secondo caso, invece, gli elementi $(P \mid \boldsymbol{\tau})$ non formano di per sé un sottogruppo, poiché la loro ulteriore applicazione conduce non a una tra-

[1]) È da notare che il sottogruppo di traslazioni è abeliano (tutti i suoi elementi sono commutativi) e che esso rappresenta il divisore normale di tutto il gruppo spaziale: tutti gli elementi del gruppo coniugati con le traslazioni sono anche delle traslazioni (ricordiamo che due elementi A e B sono detti coniugati se $A = C^{-1}BC$, dove C è anche un elemento del gruppo).

sformazione identica, ma a una traslazione di uno dei periodi fondamentali del reticolo. Quanto alle rotazioni o riflessioni P (cioè senza distinzione in assi semplici ed elicoidali, in piani di simmetria semplici e di strisciamento), esse costituiscono sempre un gruppo, cioè un gruppo puntuale di simmetria che determina la classe cristallina; questo gruppo puntuale è comodo chiamarlo, per questo aspetto, *gruppo di direzioni* del reticolo[1]).

Passiamo ora alla costruzione delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali[2]).

Ogni rappresentazione di questo tipo può essere realizzata con l'insieme di funzioni della forma

$$\varphi_{\mathbf{k}\alpha} = u_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{kr}}, \tag{134,3}$$

dove $\mathbf{k}$ sono vettori d'onda costanti, $u_{\mathbf{k}\alpha}$ funzioni invarianti rispetto alle traslazioni; l'indice $\alpha = 1, 2, \ldots$ enumera le funzioni con lo stesso $\mathbf{k}$. In seguito alla traslazione $\mathbf{r} \to \mathbf{r} + \mathbf{a}$, dove $\mathbf{a}$ è un periodo del reticolo, le funzioni (134,3) si moltiplicano per la costante $e^{i\mathbf{ka}}$. In altre parole, nella rappresentazione realizzata dalle funzioni (134,3) le matrici di traslazioni sono diagonali. È evidente che due vettori $\mathbf{k}$, che differiscono per un periodo $\mathbf{b}$ qualsiasi del reticolo inverso, conducono alla stessa legge della trasformazione delle funzioni $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$ per traslazioni: poiché $\mathbf{ab}$ è un multiplo intero di 2π, si ha exp $(i\mathbf{ab}) = 1$. Chiameremo tali vettori $\mathbf{k}$ vettori *equivalenti*. Supponendo che i vettori $\mathbf{k}$ siano tracciati dal vertice della cella del reticolo inverso nei suoi diversi punti, allora tutti i vettori non equivalenti si esauriscono con una sola cella elementare.

Ma sotto l'azione dell'elemento di rotazione di simmetria $(P \mid \boldsymbol{\tau})$ le funzioni $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$ si trasformano in combinazione lineare delle funzioni $\varphi_{\mathbf{k}'\alpha}$ con diversi α e con il vettore $\mathbf{k}'$ che si ottiene da $\mathbf{k}$ mediante una data rotazione o riflessione eseguita nel reticolo inverso: $\mathbf{k}' = P\mathbf{k}$[3]). L'insieme di tutti i vettori (non equivalenti) $\mathbf{k}$, che si ottengono gli uni dagli altri sotto l'azione di tutti gli n elementi di rotazione del gruppo, si chiama *stella* del vettore d'onda $\mathbf{k}$. Nel caso generale di $\mathbf{k}$ arbitrario la sua stella contiene n vettori (*raggi*). Nel numero delle funzioni $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$ della base della rappresentazione irridu-

---

[1]) In tutti i casi, la relazione fra un gruppo spaziale e un gruppo di direzioni si può formulare, dal punto di vista dei gruppi, nel seguente modo. Distribuiamo tutti gli elementi del gruppo spaziale in n classi contigue ciascuna delle quali contiene un infinità di prodotti di uno degli elementi di rotazione per tutte le traslazioni possibili, cioè tutti gli elementi del tipo $(P \mid \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a})$ con P e $\boldsymbol{\tau}$ dati. Considerando ora ciascuna delle classi contigue come elemento di un nuovo gruppo, otteniamo il cosiddetto *gruppo fattore* del gruppo spaziale iniziale. Questo gruppo fattore è isomorfo al gruppo di direzioni.

[2]) Le considerazioni esposte appartengono a *F. Seitz* (1936).

[3]) Per trasformare il vettore $\mathbf{k}$ nel reticolo inverso, occorre, ovviamente, considerare tutti gli assi e i piani di simmetria come semplici, cioè occorre considerare il solo gruppo di direzioni.

cibile devono comunque entrare le funzioni di tutti i raggi della stella; poiché le funzioni contenenti **k** non equivalenti si moltiplicano durante le traslazioni per diversi fattori, nessuna scelta delle loro combinazioni lineari permette di ridurre il numero di funzioni che si trasformano le une nelle altre.

Per determinati valori di **k** il numero di raggi nella sua stella può risultare minore di n, poiché può accadere che alcuni elementi di simmetria rotatori non cambiano **k** o lo trasformano in vettore equivalente. Cosí, se il vettore **k** è diretto lungo un asse di simmetria esso non cambia per rotazioni attorno a questo asse; il vettore tracciato dal vertice verso il centro della cella elementare ($\mathbf{k} = \mathbf{b}_i/2$, dove **b** è uno dei periodi fondamentali del reticolo inverso) si trasforma per inversione in vettore equivalente $-\mathbf{k} = -\mathbf{b}_i/2 = \mathbf{k} - \mathbf{b}_i$.

L'insieme degli elementi di simmetria rotatori (considerati tutti come semplici rotazioni o riflessioni P), che entrano in un dato gruppo spaziale e non cambiano il vettore **k** (o lo trasformano in vettore equivalente), si chiama *gruppo di autosimmetria* del vettore **k**, o semplicemente gruppo del vettore d'onda; esso è un gruppo puntuale di simmetria ordinario.

Consideriamo prima il caso elementare di gruppi spaziali simmorfi. Le funzioni della base della rappresentazione irriducibile di un tale gruppo si possono scrivere nella forma dei prodotti

$$\varphi_{\mathbf{k}\alpha} = u_\alpha \psi_{\mathbf{k}}, \tag{134,4}$$

dove le funzioni u_α sono invarianti rispetto alle traslazioni, e $\psi_{\mathbf{k}}$ combinazioni lineari delle espressioni $e^{i\mathbf{rk}}$ (con **k** equivalenti), invarianti rispetto alle trasformazioni del gruppo di autosimmetria del vettore **k**; il vettore **k** nella (134,4) assume tutti i valori della sua stella. Per traslazioni le funzioni u_α non cambiano, e le funzioni $\psi_{\mathbf{k}}$ (e con esse anche $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$) si moltiplicano per $\exp i\mathbf{ka}$. Per rotazioni e riflessioni facenti parte del gruppo **k**, le funzioni $\psi_{\mathbf{k}}$ non cambiano e le funzioni u_α si trasformano le une nelle altre. In altre parole, le funzioni u_α realizzano una delle rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale (e si chiamano allora *piccole rappresentazioni*). Infine, gli elementi rotatori non appartenenti al gruppo **k** trasformano reciprocamente gli insiemi di funzioni (134,4) con **k** non equivalenti. La dimensione della rappresentazione del gruppo spaziale cosí costruita è pari al prodotto del numero di raggi nella stella **k** per la dimensione della piccola rappresentazione.

Il problema della determinazione di tutte le rappresentazioni dei gruppi spaziali simmorfi si riduce quindi completamente alla classificazione dei vettori **k** secondo la loro autosimmetria e al noto problema della ricerca delle rappresentazioni dei gruppi puntuali finiti.

Passiamo ora ai gruppi spaziali con assi elicoidali o piani di strisciamento. La presenza di questi elementi di simmetria è ancora

inessenziale se il vettore d'onda **k**, malgrado tutte le trasformazioni del suo gruppo, non cambia in generale (cioè non si trasforma in quello equivalente)[1]. In questo caso, le rappresentazioni irriducibili corrispondenti sono realizzate sempre da funzioni della forma (134,4) in cui u_α formano la base della rappresentazione del gruppo puntuale del vettore **k**. L'unica differenza dal caso dei gruppi simmorfi sarà che per le trasformazioni di rotazione le funzioni $\psi_{\mathbf{k}} = \exp i\mathbf{kr}$ nella (134,4) non restano immutate ma si moltiplicano per $\exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\tau})$.

Le funzioni della forma (134,4) diventano però inapplicabili se esistono alcuni vettori equivalenti **k**, che si trasformano reciprocamente per trasformazioni del loro gruppo di autosimmetria. Per una trasformazione di rotazione legata a una contemporanea traslazione $\boldsymbol{\tau}$ le funzioni $\exp i\mathbf{kr}$ con valori equivalenti ma diversi di **k** si moltiplicano per diversi fattori (in quanto $\mathbf{b}\boldsymbol{\tau}/2\pi$ non è un numero intero); pertanto le loro combinazioni lineari $\psi_{\mathbf{k}}$ non si trasformano reciprocamente.

In questo caso è impossibile considerare separatamente gli elementi rotatori e le traslazioni. Tuttavia, fra la infinità di traslazioni è sufficiente tener conto soltanto di un numero finito di esse. Questi casi si verificano per i vettori **k** tracciati dal vertice della cella elementare del reticolo inverso verso alcuni punti interni della cella; le coordinate (tutte e tre o alcune di esse) di questi punti si esprimono con parti razionali dei periodi fondamentali $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$[2]. Chiameremo *gruppo allargato del vettore d'onda* il gruppo composto di elementi rotatori (assieme alle traslazioni di parti dei periodi $\boldsymbol{\tau}$ legate a questi elementi) e di tutte le traslazioni per cui $\mathbf{ka}/2\pi$ è una frazione razionale (minore di 1); le altre traslazioni sono considerate sempre come trasformazioni identiche. Le funzioni $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$, che realizzano le rappresentazioni irriducibili di un gruppo finito cosí formato (piccole rappresentazioni), insieme alle stesse funzioni $\varphi_{\mathbf{k}'\alpha}$ degli altri raggi della data stella **k**, realizzano la rappresentazione irriducibile del gruppo spaziale. È da notare che la dimensione delle piccole rappresentazioni in questi gruppi arriva a sei (nei gruppi della classe cristallina O_h)[3].

---

[1]) A questa categoria, in particolare, si riferiscono sempre il vettore $\mathbf{k} = 0$ e il vettore, che occupa la posizione generale in cui l'unico elemento del suo gruppo è la trasformazione identica.

[2]) Queste parti sono di fatto uguali soltanto a 1/2, 1/3, 2/3 (i due ultimi valori sono per i sistemi romboedrico ed esagonale).

[3]) Se si considerano le rappresentazioni del gruppo allargato del vettore d'onda come rappresentazioni di un gruppo non allargato (uno dei gruppi puntuali), le relazioni fra le matrici $\hat{G}$, che rappresentano gli elementi G del gruppo, differiranno dalle relazioni fra questi stessi elementi: se $G_1G_2 = G_3$, le matrici corrispondenti della rappresentazione, in generale, saranno legate fra loro non dalla stessa uguaglianza $\hat{G}_1\hat{G}_2 = \hat{G}_3$ (come nelle rappresentazioni ordinarie), ma da un'uguaglianza della forma $\hat{G}_1\hat{G}_2 = \omega_{12}\hat{G}_3$, dove ω_{12} è un fattore di fase

Illustriamo questo metodo con un esempio.

Consideriamo il gruppo spaziale D_{2h}^2 che si riferisce a un reticolo rombico semplice di Bravais, contenente gli elementi rotatori seguenti[1]):

$$(E\,|\,0),\quad (C_2^x\,|\,0),\quad (C_2^y\,|\,0),\quad (C_2^z\,|\,0),\quad (I\,|\,\boldsymbol{\tau}),\quad (\sigma_x\,|\,\boldsymbol{\tau}),\ (\sigma_y\,|\,\boldsymbol{\tau}),\ (\sigma_z\,|\,\boldsymbol{\tau}),$$

dove gli assi x, y, z sono diretti lungo tre periodi fondamentali del reticolo, e $\boldsymbol{\tau} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$ (C_2 sono assi di simmetria semplici, σ piani di strisciamento perpendicolari a C_2). Prendiamo, per esempio, il vettore

$$\mathbf{k} = (1/2,\ 0,\ 0), \tag{134,5}$$

dove i numeri fra parentesi danno valori delle componenti del vettore sugli assi del reticolo inverso, misurate in unità di lunghezze degli spigoli ($b_i = 2\pi/a_i$) della sua cella. L'autosimmetria di questo vettore d'onda contiene tutti gli assi e i piani del gruppo puntuale D_{2h}, cosicché questo vettore costituisce di per sé la stella. Il gruppo allargato si ottiene aggiungendo la traslazione $(E\,|\,\mathbf{a}_1)$ per cui $\mathbf{ka}/2\pi = 1/2$. Come risultato otteniamo un gruppo di 16 elementi distribuiti in 10 classi, come è rappresentato nella fila superiore della tabella 2. La coniugazione (cioè l'appartenenza a una stessa classe), per esempio, degli elementi $(C_2^y\,|\,0)$ e $(C_2^y\,|\,\mathbf{a}_1)$ si verifica nel seguente modo. Abbiamo

$$(I\,|\,\boldsymbol{\tau})^{-1}(C_2^y\,|\,0)(I\,|\,\boldsymbol{\tau}) = (I\,|\,-\boldsymbol{\tau})(C_2^y\,|\,0)(I\,|\,\boldsymbol{\tau}) =$$
$$= (I\,|\,-\boldsymbol{\tau})(C_2^y I\,|\,C_2^y\boldsymbol{\tau}) = (C_2^y\,|\,-\boldsymbol{\tau} + C_2^y\boldsymbol{\tau}).$$

Ma

$$C_2^y\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3),\quad C_2^y\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} = -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_1 - (2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3),$$

$|\,\omega_{12}\,| = 1$. Tali rappresentazioni si chiamano rappresentazioni *proiettive*. Tutte le diverse rappresentazioni proiettive possono essere elencate per ciascuno dei gruppi puntuali e poi utilizzate come piccole rappresentazioni per costruire le rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali.

Per la teoria delle rappresentazioni proiettive e per le tabelle delle rappresentazioni proiettive dei gruppi puntuali cristallografici vedi *G. L. Bir*, *G. E. Pikus*, Simmetrija i deformatsionnye effekty v poluprovodnikakh (Simmetria ed effetti di deformazione nei semiconduttori), « Nauka », 1972.

Esistono anche le tabelle complete delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali che si possono trovare nel libro: *C. J. Bradley*, *A. P. Cracknell*, The mathematical theory of simmetry in solids, Clarendon Press, Oxford, 1972.

[1]) Si è soliti indicare i gruppi spaziali con il simbolo della classe cristallina completato dall'indice superiore che è il numero convenzionale del gruppo nella data classe.

e poiché le traslazioni di $\mathbf{a}_3$ e di $2\mathbf{a}_1$ si devono considerare come trasformazione identica, si ha

$$(I \mid \boldsymbol{\tau})^{-1} (C_2^y \mid 0) (I \mid \boldsymbol{\tau}) = (C_2^y \mid \mathbf{a}_1).$$

In base al numero di elementi e di classi del gruppo vediamo che esso ha 8 rappresentazioni irriducibili unidimensionali e 2 bidimensionali ($8 \cdot 1^2 + 2 \cdot 2^2 = 16$). Tutte le rappresentazioni unidimensionali si ottengono a partire dalle rappresentazioni del gruppo puntuale D_{2h}, e alla traslazione $(E \mid \mathbf{a}_1)$ si attribuisce il carattere di 1. Tuttavia, queste rappresentazioni appaiono qui come « parassitarie » e vanno respinte. Esse non corrispondono al problema posto: le funzioni della loro base sono invarianti rispetto a tutte le traslazioni, mentre la funzione $\exp i\mathbf{kr}$ con dato $\mathbf{k}$ è a priori non invariante rispetto alla traslazione $(E \mid \mathbf{a}_1)$. Restano quindi soltanto due rappresentazioni i cui caratteri sono indicati nella tabella 2. Le funzioni della base di queste rappresentazioni possono essere scritte nella forma

Γ_1 : $\cos \pi x$, $\operatorname{sen} \pi x$; $\qquad \Gamma_2$: $\cos \pi x \operatorname{sen} 2\pi y$, $\operatorname{sen} \pi x \operatorname{sen} 2\pi y$

(le coordinate x, y, z sono misurate in unità di lunghezze dei periodi corrispondenti $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$).

Tabella 2

	$(E \mid 0)$	$(E \mid \mathbf{a}_1)$	$(C_2^x \mid 0)$	$(C_2^x \mid \mathbf{a}_1)$	$(C_2^y \mid 0)$ $(C_2^y \mid \mathbf{a}_1)$	$(C_2^z \mid 0)$ $(C_2^z \mid \mathbf{a}_1)$	$(I \mid \boldsymbol{\tau})$ $(I \mid \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a}_1)$	$(\sigma_x \mid \boldsymbol{\tau})$ $(\sigma_x \mid \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a}_1)$	$(\sigma_y \mid \boldsymbol{\tau})$ $(\sigma_y \mid \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a}_1)$	$(\sigma_z \mid \boldsymbol{\tau})$ $(\sigma_z \mid \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a}_1)$
Γ_1	2	—2	2	—2	0	0	0	0	0	0
Γ_2	2	—2	—2	2	0	0	0	0	0	0

Consideriamo ancora rappresentazioni corrispondenti alla stella di due vettori

$$\mathbf{k} = (1/2,\ 0,\ \varkappa), \qquad (1/2,\ 0,\ -\varkappa) \tag{134,6}$$

con autosimmetria C_{2v} (l'asse C_2 è diretto lungo l'asse z); $\varkappa$ è qui un numero arbitrario compreso fra 0 e 1 (tranne 1/2). Il gruppo allargato $\mathbf{k}$ contiene 8 elementi distribuiti in 5 classi (tabella 3). (La dipendenza da z delle funzioni della base delle rappresentazioni di questo gruppo si riduce al fattore comune $\exp(2\pi i\varkappa z)$ o $\exp(-2\pi i\varkappa z)$, invariante rispetto a tutte le trasformazioni del gruppo; pertanto non occorre allargare il gruppo con traslazioni lungo l'asse z.) Esistono 4 rappresentazioni irriducibili unidimensionali e una bidimensionale

di questo gruppo. Le rappresentazioni unidimensionali devono essere respinte per la stessa ragione del caso precedente, cosicché resta una sola rappresentazione i cui caratteri sono indicati nella tabella 3. Le funzioni della sua base possono essere scritte nella forma

$$e^{\pm 2\pi i \varkappa z} \cos \pi x, \quad e^{\pm 2\pi i \varkappa z} \operatorname{sen} \pi x$$

con il segno + o — nell'esponente, rispettivamente, per il primo e per il secondo vettore (134,6); la rappresentazione irriducibile completa di tutto il gruppo spaziale è quadridimensionale e si realizza con l'insieme di tutte e quattro queste funzioni.

Tabella 3

$(E \mid 0)$	$(E \mid \mathbf{a}_1)$	$(C_2^z \mid 0)$ $(C_2^z \mid \mathbf{a}_1)$	$(\sigma_x \mid \tau)$ $(\sigma_x \mid \tau + \mathbf{a}_1)$	$(\sigma_y \mid \tau)$ $(\sigma_y \mid \tau + \mathbf{a}_1)$
2	—2	0	0	0

§ 135. *Simmetria rispetto all'inversione del tempo*

Nelle applicazioni fisiche della teoria dei gruppi di simmetria alle loro rappresentazioni si impone di solito una condizione supplementare: le funzioni della base della rappresentazione devono essere reali (piú precisamente, devono permettere la riduzione a una forma reale). Questa condizione compare come conseguenza della simmetria rispetto all'inversione del tempo. Nella meccanica quantistica, in virtú di questa simmetria, le funzioni d'onda complesse coniugate devono corrispondere allo stesso livello di energia del sistema quantistico e, quindi, devono entrare nel novero di funzioni di base di una stessa rappresentazione *fisicamente irriducibile* (cfr. III, § 96). Nella teoria classica, invece, questa simmetria è espressa dall'invarianza delle equazioni del moto rispetto alla sostituzione $t \to -t$ (le equazioni contengono derivate rispetto al tempo di ordine pari, secondo). E precisamente in seguito a questo fatto, le equazioni per gli spostamenti $\mathbf{u}_s$ degli atomi nel reticolo restano reali quando si cerca la loro soluzione in forma complessa ($\sim e^{-i\omega t}$) (69,6); le ampiezze di queste espressioni possono quindi essere prese reali[1]).

Le funzioni reali di base restano, ovviamente, reali anche sotto l'azione di tutti gli elementi di simmetria; in altre parole, sono reali anche tutte le matrici della rappresentazione del gruppo. Se una certa rappresentazione irriducibile non soddisfa questa condizione,

[1]) Ma le cose stanno altrimenti in presenza di un campo magnetico o in cristalli a struttura magnetica.

essa deve essere unificata con la sua rappresentazione complessa coniugata in un'unica rappresentazione fisicamente irriducibile di dimensione due volte maggiore. Consideriamo da questo punto di vista i casi che possono aver luogo per le rappresentazioni dei gruppi spaziali (*C. Herring*, 1937).

In questo senso è piú semplice il caso in cui le stelle dei vettori d'onda **k** e —**k** non coincidono. Allora le rappresentazioni irriducibili costruite su ciascuna di queste stelle sono a priori complesse. Cosí, per la stella **k** le funzioni di base delle rappresentazioni si moltiplicano durante le traslazioni $(E \mid \mathbf{a})$ per i fattori $e^{i\mathbf{ka}}$ fra cui non esistono fattori complessi coniugati; è quindi chiaro che non esistono combinazioni lineari di queste funzioni con cui si possono ridurre le matrici di trasformazioni a una forma reale. D'altra parte, eseguendo la coniugazione complessa di queste funzioni, otterremo in forma complessa una rappresentazione coniugata relativa alla stella del vettore —**k**. Unificando queste due rappresentazioni, otteniamo una rappresentazione reale. Quindi, per ottenere una rappresentazione fisicamente irriducibile bisogna inserire nella stella del vettore d'onda, oltre a ciascun **k**, anche il vettore —**k**. In altre parole, per ottenere tutta la stella richiesta, occorre applicare ad un vettore di partenza **k** tutti gli elementi del gruppo di direzioni completato da un centro di simmetria.

Se, invece, la stella del vettore d'onda contiene già dall'inizio tutti i valori richiesti di **k**, questo non garantisce ancora che le rappresentazioni irriducibili costruite su questi valori siano reali. Illustriamo questo fatto con un semplice esempio.

Consideriamo il gruppo spaziale simmorfo S_4^1 riferito alla classe cristallina S_4 e avente un reticolo tetragonale semplice di Bravais. Consideriamo in questo gruppo le rappresentazioni corrispondenti alla stella di due vettori

$$\mathbf{k} = (0,\ 0,\ \varkappa),\quad (0,\ 0,\ -\varkappa), \tag{135,1}$$

dove l'asse z è diretto lungo l'asse di simmetria S_4, e $\varkappa$ un numero arbitrario (diverso da 1/2) compreso fra 0 e 1. L'autosimmetria di questi vettori è C_2; questo gruppo puntuale ha due rappresentazioni unidimensionali con caratteri:

	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

Prendendo la prima come piccola rappresentazione, otteniamo una rappresentazione bidimensionale di tutto il gruppo spaziale, la cui base può essere presa in forma di due funzioni complesse coniugate $\exp(\pm 2\pi i\varkappa z)$; quindi, questa rappresentazione è reale. Alla piccola rappresentazione B corrisponde la rappresentazione bidimensionale

di tutto il gruppo, realizzato dalle funzioni di base

$$\exp 2\pi i\varkappa z \cos 2\pi x, \quad \exp(-2\pi i\varkappa z) \operatorname{sen} 2\pi x.$$

I caratteri degli elementi rotatori del gruppo in questa rappresentazione sono

$$\begin{array}{cccc} (E\,|\,0) & (S_4\,|\,0) & (C_2\,|\,0) & (S_4^3\,|\,0), \\ 2 & 0 & -2 & 0 \end{array}$$

e i caratteri delle traslazioni

$$\begin{array}{ccc} (E\,|\,\mathbf{a}_1) & (E\,|\,\mathbf{a}_2) & (E\,|\,\mathbf{a}_3). \\ 2 & 2 & 2\cos 2\pi\varkappa \end{array}$$

Tutti questi caratteri sono reali, ma la rappresentazione è, ciò nondimeno, complessa: le funzioni della sua base non possono essere ridotte a una forma reale. La rappresentazione fisicamente irriducibile si ottiene aggiungendo a queste funzioni anche le loro complesse coniugate. Quindi, la rappresentazione fisicamente irriducibile si ottiene in questo caso riunendo due rappresentazioni complesse coniugate, ma equivalenti (con gli stessi caratteri)[1].

Nell'esempio considerato la simmetria rispetto all'inversione del tempo conduce al doppio della dimensione della rappresentazione fisicamente irriducibile per i valori del vettore d'onda che riempiono una retta (asse di simmetria) in uno spazio a **k** dimensioni. Esistono anche dei casi in cui si ottiene questo doppio della dimensione per i valori di **k** che riempiono un intero piano nello spazio **k**. E precisamente, si tratta del piano perpendicolare all'asse elicoidale del secondo ordine.

Consideriamo, per esempio, il gruppo spaziale non simmorfo C_2^2 riferito alla classe cristallina C_2 e avente un reticolo monoclino semplice di Bravais. L'asse del secondo ordine in esso (prendiamolo come asse z) è elicoidale, con la traslazione di metà del periodo: $(C_2 \mid \mathbf{a}_3/2)$. Consideriamo in questo gruppo la stella di due vettori d'onda

$$\mathbf{k} = (\varkappa, \lambda, 1/2), \quad (-\varkappa, -\lambda, 1/2), \tag{135,2}$$

dove $\varkappa$ e λ sono dei numeri arbitrari compresi fra 0 e 1/2 (gli assi x, y sono obliqui nel piano perpendicolare all'asse di simmetria); la stella include **k** e —**k**, poiché i vettori $(-\varkappa, -\lambda, -1/2)$ e $(-\varkappa, -\lambda, 1/2)$ sono equivalenti. A questa stella corrispondono due rappresentazioni irriducibili equivalenti (con gli stessi caratteri reali) bidimensionali del gruppo, realizzate rispettivamente dalle funzioni di base

$$e^{\pm 2\pi i(\varkappa x+\lambda y)} e^{i\pi z}$$

[1]) Ricordiamo che nei gruppi puntuali una tale situazione non si è verificata: per questi gruppi tutte le rappresentazioni irriducibili con caratteri reali sono reali.

e dalle loro complesse coniugate. La rappresentazione fisicamente irriducibile si ottiene unificando queste due rappresentazioni complesse coniugate. Quattro funzioni della sua base si dividono in due coppie, ciascuna delle quali corrisponde a uno dei due vettori d'onda della stella

$$e^{2\pi i(\varkappa x+\lambda y)}e^{\pm i\pi z}$$

e

$$e^{-2\pi i(\varkappa x+\lambda y)}e^{\pm i\pi z}.$$

Se la rappresentazione irriducibile è trovata assieme alle funzioni della sua base, è evidente allora se essa sia reale o complessa. Ciò nondimeno, nei casi piú complicati (e per lo studio di problemi generali) è utile avere un criterio che permetta di rispondere a questa domanda partendo immediatamente dai caratteri della piccola rappresentazione. Si può ottenere questo criterio partendo dal seguente teorema generale della teoria delle rappresentazioni dei gruppi[1]).

Per ciascuna delle rappresentazioni irriducibili del gruppo la seguente somma può avere uno dei tre valori

$$\frac{1}{g}\sum_G \chi(G^2)=\begin{cases} +1 & \text{(a)},\\ 0 & \text{(b)},\\ -1 & \text{(c)}\end{cases} \qquad (135,3)$$

(la sommatoria è estesa a tutti gli elementi del gruppo, g è il suo ordine). A seconda di questi valori: a) la rappresentazione è reale; b) la rappresentazione è complessa, ma le rappresentazioni complesse coniugate non sono equivalenti (hanno caratteri complessi coniugati); c) la rappresentazione è complessa, e le rappresentazioni complesse coniugate sono equivalenti (hanno gli stessi caratteri reali).

Indichiamo come questo criterio si applica ai gruppi spaziali, senza entrare in dettaglio. Secondo il metodo di costruzione delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali descritto nel paragrafo precedente, i loro caratteri possono essere rappresentati nella forma

$$\chi[(P\,|\,\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a})]=\sum_i \chi_{\mathbf{k}_i}[(P\,|\,\boldsymbol{\tau})]\exp(i\mathbf{k}_i\mathbf{a}), \qquad (135,4)$$

dove $\chi_{\mathbf{k}}[(P\,|\,\mathbf{k})]$ sono i caratteri degli elementi rotatori del gruppo nella piccola rappresentazione, e la sommatoria è estesa a quei raggi $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, . . . della stella del vettore d'onda per i quali P è uno degli elementi del suo gruppo di simmetria. Applicando questa formula

---

[1]) La sua dimostrazione si trova, per esempio, nei libri menzionati nelle note alle pagg. 455 e 463.

all'elemento espresso dal quadrato

$$(P \mid \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a})^2 = (P^2 \mid \boldsymbol{\tau} + P\boldsymbol{\tau} + \mathbf{a} + P\mathbf{a}) = \\ = (P \mid \boldsymbol{\tau})^2 (E \mid \mathbf{a} + P\mathbf{a}),$$

abbiamo

$$\chi[(P \mid \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a})^2] = \sum_i \chi_{\mathbf{k}_i} [(P \mid \boldsymbol{\tau})^2] e^{i\mathbf{a}(\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i)}$$

(nell'esponente abbiamo posto $\mathbf{k}_i P\mathbf{a} = \mathbf{a}P^{-1}\mathbf{k}_i$). Questi caratteri si devono sommare su tutte le traslazioni e su tutti gli elementi rotatori $(P \mid \boldsymbol{\tau})$. La somma

$$\sum_{\mathbf{a}} \exp\{i\mathbf{a}(\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i)\}$$

è diversa da zero soltanto per $\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i = 0$, $\mathbf{b}$. Infine, osserviamo che, data l'equivalenza di tutti i raggi della stella, tutti i termini nella somma su i (che deve essere calcolata per ultima) sono gli stessi.

Comme risultato otteniamo il seguente *criterio di Herring*:

$$\frac{1}{n_{\mathbf{k}}} \sum \chi_{\mathbf{k}} [(P \mid \boldsymbol{\tau})^2] = \begin{cases} +1 & \text{(a)}, \\ 0 & \text{(b)}, \\ -1 & \text{(c)}, \end{cases} \qquad (135,5)$$

dove $\chi_{\mathbf{k}}$ sono i caratteri della piccola rappresentazione, e la sommatoria è estesa a quegli elementi rotatori $(P \mid \boldsymbol{\tau})$ del gruppo spaziale che trasformano il vettore $\mathbf{k}$ in quello equivalente $-\mathbf{k}$: $P\mathbf{k} = -\mathbf{k} + \mathbf{b}$[1]); $n_{\mathbf{k}}$ è il numero di elementi rotatori dell'autosimmetria del vettore d'onda.

In particolare, se il gruppo spaziale non contiene in generale elementi rotatori aventi la suddetta proprietà, nella somma (135,5) non rimane nessun termine, cosicché si verifica il caso (b), in accordo con quanto detto sopra del caso in cui le stelle $\mathbf{k}$ e $-\mathbf{k}$ non coincidono.

Nell'esempio sopra considerato, nel gruppo S_4^1 sono gli elementi $(S_4 \mid 0)$ e $(S_4^3 \mid 0)$ ad avere la proprietà richiesta; i loro quadrati rappresentano l'elemento $(C_2 \mid 0)$. Pertanto la somma (135,5) diventa

$$\frac{1}{2}\{\chi_{\mathbf{k}}[(S_4 \mid 0)^2] + \chi_{\mathbf{k}}[(S_4^3 \mid 0)^2]\} = \chi_{\mathbf{k}}[(C_2 \mid 0)]$$

ed è uguale a $+1$ per la piccola rappresentazione A, e a -1 per la piccola rappresentazione B per le quali si verificano, quindi, i casi (a) e (b), sempre in accordo con i risultati già ottenuti.

---

[1]) In questo caso, $(P \mid \boldsymbol{\tau})^2$ non cambia il vettore $\mathbf{k}$ (o lo trasforma in equivalente), cioè entra a priori nel gruppo di autosimmetria del vettore $\mathbf{k}$.

§ 136. *Proprietà di simmetria delle oscillazioni normali di un reticolo cristallino*

Una delle applicazioni fisiche dell'apparato matematico delle rappresentazioni dei gruppi spaziali consiste nella classificazione delle oscillazioni normali di un reticolo partendo dalle proprietà di simmetria[1]).

Ricordiamo che in un reticolo con ν atomi nella cella elementare per ogni dato vettore d'onda $\mathbf{k}$ esistono 3ν oscillazioni normali, ciascuna con il suo valore di frequenza $\omega(\mathbf{k})$. In tutto il dominio di variazione di $\mathbf{k}$ la legge della dispersione delle oscillazioni $\omega = \omega(\mathbf{k})$ ha, in altre parole, 3ν rami $\omega_\alpha(\mathbf{k})$; ciascuno degli $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ assume i valori in un intervallo finito: la *zona di energia* dei fononi. Tutti i valori essenzialmente diversi del vettore d'onda sono compresi in una cella elementare del reticolo inverso; considerando tutto il reticolo inverso infinito, si vede che le funzioni $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ in esso sono periodiche:

$$\omega_\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{b}) = \omega_\alpha(\mathbf{k}). \tag{136,1}$$

Le ragioni fisiche che permettono di classificare le oscillazioni di un reticolo in base alle rappresentazioni irriducibili del suo gruppo di simmetria sono le stesse che per una classificazione analoga nel caso dei sistemi simmetrici finiti, cioè delle molecole poliatomiche (vedi III, § 100). Le coordinate normali delle oscillazioni che realizzano (come base) una rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria del reticolo si riferiscono alla stessa frequenza.

Ogni rappresentazione irriducibile del gruppo spaziale è assegnata, essenzialmente, dalla sua stella dei vettori d'onda. Ne segue immediatamente che la frequenza è la stessa per tutte le oscillazioni normali che differiscono soltanto per i valori di $\mathbf{k}$ della stessa stella. In altre parole, ciascuna delle funzioni $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ gode della simmetria di direzioni completa di una data classe cristallina. Come è stato indicato nel paragrafo precedente, in virtú della simmetria rispetto all'inversione del tempo, la stella $\mathbf{k}$ deve allora essere completata da tutti i vettori $-\mathbf{k}$ (se le stelle $\mathbf{k}$ e $-\mathbf{k}$ non coincidono); in altre parole, si ha sempre[2])

$$\omega_\alpha(-\mathbf{k}) = \omega_\alpha(\mathbf{k}). \tag{136,2}$$

Per un dato valore di $\mathbf{k}$ (cioè per uno dei raggi della stella), le coordinate normali sono distribuite in basi delle piccole rappresen-

---

[1]) Le rappresentazioni dei gruppi spaziali sono state applicate per la prima volta allo studio delle proprietà fisiche dei reticoli cristallini da *F. Hund* (1936) e da *L. P. Bouckaert*, *R. Smoluchowski*, *E. P. Wigner* (1936).

[2]) Dal punto di vista fisico la relazione fra la trasformazione $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$ per le oscillazioni del reticolo e l'inversione del tempo è evidente: il cambiamento del segno del tempo inverte la direzione di propagazione delle onde (o, in termini dei fenomeni fononici, cambia il segno dell'impulso del fonone $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$).

tazioni corrispondenti alle frequenze diverse. Se la dimensione f della piccola rappresentazione è maggiore di 1, questo vuol dire che per un dato valore di **k** si verifica una degenerazione: le frequenze di f rami coincidono.

Quando il vettore **k** occupa (nel reticolo inverso) una posizione generica, esso non ha nessuna autosimmetria (il suo gruppo contiene soltanto un elemento unitario: la trasformazione identica); in questo caso, tutti i 3ν valori di ω_α (**k**) sono in generale diversi. La degenerazione può comparire quando l'autosimmetria del vettore d'onda è cosí elevata che il suo gruppo ha delle rappresentazioni irriducibili di dimensione $f > 1$. Se si tiene conto soltanto della simmetria spaziale, questo può avvenire o in punti isolati del reticolo inverso, o su rette intere (assi di simmetria) del reticolo inverso. Ma la simmetria rispetto all'inversione del tempo può anche condurre a una degenerazione (doppia) in piani interi nello spazio **k** (*F. Hund*, 1936; *C. Herring*, 1937); in accordo con quanto detto al paragrafo precedente, una tale degenerazione può verificarsi nei piani perpendicolari all'asse elicoidale del secondo ordine (vedi l'esempio di rappresentazioni legate alla stella (135,2))[1].

Per classificare le oscillazioni normali di un reticolo cristallino, occorre prima di tutto determinare la rappresentazione oscillatoria completa del gruppo spaziale, realizzata da tutte le coordinate oscillatorie (da vettori di spostamento degli atomi). Questa rappresentazione è riducibile; sviluppandola in parti irriducibili, determiniamo cosí i gradi di molteplicità di degenerazione delle frequenze e le proprietà di simmetria delle oscillazioni corrispondenti. In questo caso, può accadere che la stessa rappresentazione entri piú volte nella rappresentazione oscillatoria; questo significherà che esistono piú frequenze diverse dello stesso grado di molteplicità con oscillazioni della stessa simmetria.

Questo procedimento è analogo al metodo di classificazione delle oscillazioni di una molecola (III, § 100). Ma la differenza sostanziale sta nel fatto che le oscillazioni del reticolo sono anche caratterizzate dal parametro **k** che assume un insieme continuo di valori e che la classificazione deve essere eseguita separatamente per ogni valore (o per ogni categoria di valori) del vettore d'onda. L'assegnazione del valore di **k** determina la stella della rappresentazione irriducibile del gruppo spaziale. Pertanto è necessario, di fatto, determinare soltanto la piccola rappresentazione oscillatoria e svilupparla in piccole rappresentazioni irriducibili, cioè in rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria del vettore **k**.

---

[1]) Oltre alle degenerazioni legate alla simmetria del reticolo, può anche verificarsi una degenerazione per valori « casuali » di **k**; l'esistenza di queste degenerazioni potrebbe essere predetta teoricamente soltanto risolvendo, di fatto, le equazioni del moto degli atomi in un reticolo. Per lo studio dei casi possibili vedi *C. Herring*, Phys. Rev. 52, 365, 1937.

È molto semplice classificare le oscillazioni limite (per $\mathbf{k} \to 0$) del reticolo. Per $\mathbf{k} = 0$, le piccole rappresentazioni irriducibili per tutti i gruppi spaziali (simmorfi e non simmorfi) coincidono con le rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria puntuale del reticolo: della sua classe cristallina. Per determinare, invece, la rappresentazione oscillatoria (D_{oscil}) bisogna considerare soltanto gli atomi di una cella elementare (in altre parole, bisogna considerare tutti gli atomi traslazionalmente equivalenti[1]) come lo stesso atomo). Senza ripetere tutti i ragionamenti che si fanno allora per le oscillazioni degli atomi nella molecola, formuliamo la seguente regola per determinare i caratteri della rappresentazione oscillatoria del reticolo per $\mathbf{k} = 0$. I caratteri della rotazione $C(\varphi)$ di angolo φ attorno all'asse di simmetria o della rotazione $S(\varphi)$ attorno all'asse di rotazione speculare sono

$$\chi_{\text{oscil}}(C) = \nu_C \chi_v(C), \qquad \chi_{\text{oscil}}(S) = \nu_S \chi_v(S), \tag{136,3}$$

dove

$$\chi_v(C) = 1 + 2\cos\varphi, \qquad \chi_v(S) = -1 + 2\cos\varphi$$

sono i caratteri della rappresentazione realizzata da tre componenti di un vettore (polare), e ν_C o ν_S è il numero di atomi che per trasformazione restano fissi o passano nei posti traslazionalmente equivalenti[2]). Queste stesse formule determinano i caratteri per la riflessione in un piano (trasformazione $S(0)$) e per l'inversione in un centro di simmetria (trasformazione $S(\pi)$). La rotazione attorno a un asse elicoidale o la riflessione nel piano di strisciamento fanno passare a priori tutti gli atomi nelle posizioni traslazionalmente non equivalenti, e, quindi, si ha sempre per essi $\chi_{\text{oscil}} = 0$.

Illustriamo queste regole con un esempio[3]). Il reticolo del diamante si riferisce al gruppo spaziale non simmorfo O_h^7. Esso ha il reticolo cubico a facce centrate di Bravais con due atomi identici nella cella elementare che occupano le posizioni ai vertici (000) e nei punti (1/4 1/4 1/4) sulle diagonali spaziali delle celle cubiche[4]).

---

[1]) Cioè gli atomi che riempiono i nodi di uno stesso reticolo di Bravais.

[2]) Nel caso di una molecola, nei caratteri della rappresentazione oscillatoria si doveva eseguire una sottrazione per escludere le coordinate corrispondenti a spostamento o rotazione della molecola in blocco. Nel caso di un reticolo, il numero (6) di questi gradi di libertà è trascurabile rispetto al numero totale di gradi di libertà e la sottrazione corrispondente non occorre.

[3]) A scanso di equivoci, osserviamo che la classificazione delle frequenze limite dei rami ottici delle oscillazioni a partire dalla sola simmetria cristallografica del reticolo è inammissibile per i cristalli ionici. Le oscillazioni ottiche ad onde lunghe del reticolo ionico sono accompagnate dalla comparsa della polarizzazione macroscopica del cristallo e del campo elettrico macroscopico legato a questa polarizzazione; questo campo, in generale, cambia (diminuisce) la simmetria delle oscillazioni.

[4]) Le coordinate degli atomi sono assegnate rispetto agli spigoli della cella cubica (in unità di lunghezza di questi spigoli). Ricordiamo che il volume di una cella cubica a facce centrate è di 4 volte superiore al volume della cella

La metà degli elementi rotatori del gruppo O_h^7 coincide con le rotazioni e le riflessioni del gruppo T_d. Queste trasformazioni lasciano i due atomi fissi o li fanno passare nelle posizioni traslazionalmente equivalenti e, di conseguenza, i caratteri della rappresentazione oscillatoria di questi elementi sono $\chi_{\text{oscil}} = 2\chi_v$. Gli altri elementi rotatori del gruppo O_h^7 sono rotazioni elicoidali e riflessioni nei piani di strisciamento che si ottengono combinando gli elementi del guppo T_d con l'inversione $(I \mid \boldsymbol{\tau})$, dove $\boldsymbol{\tau} = (1/2\ 1/2\ 1/2)$; questi elementi fanno coincidere l'atomo nel punto (000) con l'atomo nel punto traslazionalmente non equivalente (1/4 1/4 1/4), cosicché i loro caratteri sono $\chi_{\text{oscil}} = 0$. La decomposizione della rappresentazione oscillatoria cosí ottenuta in rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale O_h è $D_{\text{oscil}} = F_{2g} + F_{2u}$[1]. Le coordinate delle oscillazioni acustiche che per $\mathbf{k} = 0$ descrivono lo spostamento della cella in blocco, si trasformano come componenti di un vettore; a queste coordinate corrisponde la rappresentazione F_{2u} secondo la quale si trasformano nel gruppo O_h le componenti del vettore. Quanto alla rappresentazione F_{2g}, essa corrisponde alla frequenza limite tre volte degenere delle oscillazioni ottiche[2]).

Uscendo dal punto $\mathbf{k} = 0$, la degenerazione delle oscillazioni ottiche, in generale, scompare. A seconda della simmetria, la grandezza del decadimento può variare (nell'intorno del punto $\mathbf{k} = 0$) come funzione omogenea del primo o del secondo ordine di una componente del vettore $\mathbf{k}$. È facile ottenere il criterio corrispondente in termini della teoria quantomeccanica delle perturbazioni. L'operatore di Hamilton delle oscillazioni di un reticolo con piccolo vettore d'onda $\mathbf{k} \equiv \delta\mathbf{k}$ ha la forma $\hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\boldsymbol{\gamma}}\delta\mathbf{k}$, dove $\hat{\mathbf{H}}_0$ è l'operatore di Hamilton delle oscillazioni con $\mathbf{k} = 0$, e $\hat{\boldsymbol{\gamma}}$ un operatore vettoriale; il termine $\hat{\boldsymbol{\gamma}}\delta\mathbf{k}$ funge da perturbazione che provoca il decadimento. La grandezza del decadimento sarà del primo ordine in $\delta\mathbf{k}$ se l'operatore $\hat{\boldsymbol{\gamma}}$ ha elementi di matrice diversi da zero per le transizioni fra gli stati riferiti alla stessa frequenza degenere delle oscillazioni; in caso contrario, il decadimento sarà del secondo ordine in $\delta\mathbf{k}$. In questo caso è

---

elementare. I periodi fondamentali del reticolo sono i vettori tracciati dal vertice verso i punti (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2) che sono centri delle facce della cella cubica.

[1]) Si può considerare il gruppo puntuale O_h come il prodotto diretto $O \times C_i$ o $T_d \times C_i$; utilizziamo qui il secondo prodotto. Ciò premesso, costruiamo le rappresentazioni irriducibili del gruppo O_h a partire dalle rappresentazioni del gruppo T_d. In particolare, le rappresentazioni F_{2g} e F_{2u} del gruppo puntuale O_h si ottengono dalla rappresentazione F_2 del gruppo T_d e si distinguono l'una dall'altra per parità o disparità rispetto all'inversione (vedi III, § 95).

[2]) La frequenza limite delle oscillazioni acustiche è sempre degenere: il carattere macroscopico di queste oscillazioni conduce allo stesso valore $\omega = 0$ per tutti e tre i rami, persino se ciò non è richiesto dalla simmetria. Sotto questo aspetto, la degenerazione in questione è « casuale ».

da tener conto che l'operatore $\hat{\gamma}$ è dispari rispetto all'inversione del tempo; questo è dovuto al fatto che il vettore d'onda $\delta\mathbf{k}$ è dispari e che il prodotto $\hat{\gamma}\delta\mathbf{k}$ (come ogni operatore di Hamilton) deve essere invariante rispetto all'inversione del tempo. Quindi, la soluzione del problema posto si riduce alla ricerca delle regole di selezione di un operatore vettoriale per gli elementi di matrice diagonali (rispetto alla frequenza), che sia dispari rispetto all'inversione del tempo (vedi III, § 97). Se la frequenza degenere corrisponde a una rappresentazione irriducibile D, queste regole sono date dallo sviluppo della parte antisimmetrica del suo prodotto diretto per se stesso: $\{D^2\}$; gli elementi di matrice diversi da zero esistono se questo sviluppo contiene parti secondo cui si trasformano le componenti del vettore.

Il decadimento sarà a priori del secondo ordine in $\delta\mathbf{k}$ se il gruppo puntuale di simmetria del reticolo (classe cristallina) ha un centro di inversione; questo è evidente già dal fatto che la base quadratica della rappresentazione $\{D^2\}$ è pari a priori rispetto all'inversione, mentre le componenti del vettore cambiano di segno in questa trasformazione. Se la classe cristallina non contiene inversione, sono possibili i due casi. Cosí, per la classe cristallina O i prodotti antisimmetrici per se stessi per la rappresentazione irriducibile bidimensionale E e per le rappresentazioni tridimensionali F_1 e F_2 sono[1])

$$\{E^2\} = A_2, \quad \{F_1^2\} = \{F_2^2\} = F_1 + F_2.$$

Le componenti del vettore si trasformano, invece, secondo F_1: pertanto il decadimento di una frequenza due volte degenere sarà del secondo ordine, e di frequenze tre volte degeneri sarà del primo ordine in $\delta\mathbf{k}$.

Passiamo alle oscillazioni con vettore d'onda diverso da zero. Nel caso dei gruppi spaziali simmorfi, queste oscillazioni si classificano come nel caso sopra descritto in cui $\mathbf{k} = 0$. Le piccole rappresentazioni irriducibili coincidono qui con le rappresentazioni del gruppo puntuale di simmetria del vettore $\mathbf{k}$, e per determinare la piccola rappresentazione oscillatoria occorre, come prima, considerare gli atomi soltanto in una cella elementare.

Illustriamo questo procedimento sull'esempio delle oscillazioni ottiche del reticolo del diamante. Al reticolo a facce centrate di Bravais di questa struttura corrisponde il reticolo cubico a volume centrato inverso. Nel punto $\mathbf{k} = 0$ (vertice della cella cubica) l'autosimmetria del vettore d'onda è O_h ed esiste (come è stato chiarito sopra) una frequenza tre volte degenere delle oscillazioni ottiche, corrispondente alla rappresentazione F_{2g}; i caratteri di questa rap-

[1]) Per le notazioni delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali vedi III, § 95.

presentazione sono[1])

$$\begin{array}{lcccccccccc} & E & 8C_3 & 3C_2 & 6\sigma' & 6S_4 & I & 8S_6 & 3\sigma & 6C_2' & 6C_4. \\ F_{2g}: & 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & 3 & 0 & -1 & 1 & -1 \end{array}$$

Seguiamo il decadimento di questa frequenza quando si esce dal punto $\mathbf{k} = 0$.

Spostandosi lungo la diagonale spaziale della cella cubica, il vettore $\mathbf{k}$ acquista l'autosimmetria C_{3v}. Rispetto a questo gruppo la rappresentazione realizzata dalle stesse tre coordinate oscillatorie è riducibile:

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma' \\ 3 & 0 & 1 = E + A_1, \end{array}$$

cioè la frequenza tre volte degenere decade in una frequenza due volte degenere e una volta non degenere. Un decadimento dello stesso genere avverrà quando il vettore d'onda si sposta lungo gli spigoli della cella cubica in cui la sua autosimmetria è C_{4v}:

$$\begin{array}{ccccc} E & C_2 & 2C_4 & 2\sigma & 2\sigma' \\ 3 & -1 & -1 & -1 & 1 = E + B_2. \end{array}$$

Spostandosi invece lungo le diagonali di una faccia della cella cubica, l'autosimmetria del vettore $\mathbf{k}$ diminuisce sino a C_{2v}, e il decadimento delle frequenze è totale:

$$\begin{array}{cccc} E & C_2' & \sigma & \sigma' \\ 3 & 1 & -1 & 1 = A_1 + A_2 + B_2. \end{array}$$

Per i reticoli cristallini dei gruppi spaziali non simmorfi, il procedimento di classificazione delle oscillazioni normali è piú laborioso e non ci soffermeremo su questo[2]).

§ 137. *Strutture con periodicità a una e due dimensioni*

I cristalli solidi sono caratterizzati dalla periodicità tridimensionale della funzione di densità $\rho(x, y, z)$ che si estende a distanze infinite. Consideriamo il problema della possibilità dell'esistenza in

---

[1]) Sono elencati prima gli elementi di simmetria appartenenti al gruppo puntuale T_d e poi quelli che si ottengono moltiplicando gli elementi precedenti per l'inversione I. Gli elementi $3C_2$ sono rotazioni di angolo π attorno agli assi passanti per gli spigoli della cella cubica; $6C_2'$ rotazioni di angolo π attorno alle diagonali delle facce della cella cubica; $6\sigma'$ riflessioni nei piani passanti per gli spigoli opposti della cella cubica; 3σ riflessioni nei piani coincidenti con le facce della cella.

[2]) Esempi di tali gruppi si possono trovare nel libro di *G. L. Bir* e *G. E. Pikus* citato alla nota alla pag. 463.

natura di corpi, la cui funzione di densità sia periodica soltanto a una o a due dimensioni (*R. Peierls*, 1934; *L. D. Landau*, 1937).

Cosí, un corpo con $\rho = \rho(x)$ si potrebbe suppporre composto di piani paralleli disposti regolarmente gli uni rispetto agli altri (perpendicolari all'asse x) in ciascuno dei quali gli atomi sono, però, disposti caoticamente. Per $\rho = \rho(x, y)$ gli atomi sarebbero disposti caoticamente lungo rette (parallele all'asse z), mentre queste rette stesse sarebbero disposte regolarmente le une rispetto alle altre.

Per studiare il problema posto, consideriamo gli spostamenti subíti da piccole parti del corpo in seguito alle fluttuazioni termiche. È ovvio che se questi spostamenti cresceranno indefinitamente all'aumentare delle dimensioni del corpo, questo implicherà automaticamente lo « smussamento » della funzione ρ, cioè sorgerà una contraddizione con l'ipotesi fatta. In altre parole, possono essere realizzate soltanto le strutture per le quali lo spostamento medio resta finito comunque siano grandi le dimensioni del corpo.

Mostriamo prima di tutto che questa condizione si verifica per un cristallo ordinario. Indichiamo con $\mathbf{u}(x, y, z)$ il vettore spostamento fluttuazionale di una piccola parte di coordinate x, y, z e scriviamolo in forma di una serie di Fourier:

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \tag{137,1}$$

dove le componenti del vettore $\mathbf{k}$ assumono dei valori sia positivi che negativi, e i coefficienti $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ sono legati dalla relazione $\mathbf{u}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*$ che deriva dal fatto che $\mathbf{u}$ è reale. Nella serie (137,1) figureranno soltanto termini con vettori d'onda non troppo grandi ($k \lesssim 1/d$, dove d sono le dimensioni lineari della parte spostata). Considereremo le fluttuazioni a temperatura costante; la loro probabilità è data allora dalla formula

$$w \backsim \exp(-\Delta F_{\text{tot}}/T), \tag{137,2}$$

dove

$$\Delta F_{\text{tot}} = \int (F - \bar{F})\, dV \tag{137,3}$$

è la variazione totale dell'energia libera del corpo durante la fluttuazione, e F l'energia libera riferita ora all'unità di volume del corpo (cfr. la (116,7)).

Per calcolare ΔF_{tot}, bisogna sviluppare $F - \bar{F}$ in serie di potenze dello spostamento. In questo caso, nello sviluppo figurerà non la funzione stessa $\mathbf{u}(x, y, z)$, ma soltanto le sue derivate, poiché la differenza $F - \bar{F}$ deve annullarsi per $\mathbf{u}$ = costante, il che corrisponde a un semplice spostamento del corpo in blocco. È evidente, inoltre, che lo sviluppo non può contenere termini lineari rispetto alle derivate: in caso contrario, F non potrebbe avere un minimo per $\mathbf{u} = 0$. Poi, essendo i vettori d'onda $\mathbf{k}$ piccoli, nello sviluppo

dell'energia libera ci si può limitare a termini quadratici rispetto alle derivate prime di **u** e trascurare termini contenenti derivate di ordine superiore. Come risultato troviamo che ΔF_{tot} ha la forma

$$\Delta F_{\text{tot}} = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}} \varphi_{il}(k_x, k_y, k_z), \tag{137,4}$$

dove gli elementi del tensore reale φ_{il} (i, l sono gli indici tensoriali su cui è supposta la sommatoria) sono funzioni quadratiche delle componenti del vettore $\mathbf{k}$[1]).

In accordo con la (111,9) ricaviamo di qui le fluttuazioni quadratiche medie delle componenti di Fourier del vettore spostamento:

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}} \rangle = \frac{T}{V} \varphi^{-1}_{il}(k_x, k_y, k_z), \quad \langle u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}'} \rangle = 0 \text{ per } \mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}, \tag{137,5}$$

dove φ^{-1}_{il} sono le componenti del tensore inverso del tensore φ_{il}[2]). Per maggiore evidenza scriviamo questa espressione nella forma

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}} \rangle = \frac{T}{V} \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2}, \tag{137,6}$$

dove le grandezze A_{il} dipendono soltanto dal verso del vettore $\mathbf{k}$ ($\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$). I valori medi $\langle u_i u_l \rangle$ si ottengono dalla (137,6) sommando su $\mathbf{k}$; passando in modo usuale dalla sommatoria su $\mathbf{k}$ all'integrazione, otteniamo, per esempio, il quadrato medio del vettore spostamento

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle = T \int \frac{A_{ii}(\mathbf{n})}{k^2} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = T \int A_{ii}(\mathbf{n}) \frac{dk\, do}{(2\pi)^3}. \tag{137,7}$$

Questo integrale converge nel limite inferiore ($\mathbf{k} \to 0$) come la prima potenza di k[3]). Quindi, il quadrato medio dello spostamento fluttuazionale è, come doveva essere, una grandezza finita indipendente dal volume del corpo.

Consideriamo, inoltre, un corpo con la funzione di densità $\rho = \rho(x)$. Poiché lungo le direzioni degli assi y e z in un tale corpo si ha ρ = costante, nessuno spostamento lungo questi assi può « smussare » la funzione di densità e pertanto non presenta interesse. Bisogna quindi considerare soltanto lo spostamento u_x. Inoltre, è facile vedere che le derivate prime $\partial u_x/\partial y$, $\partial u_x/\partial z$ non possono in generale entrare nello sviluppo dell'energiea libera: ruotando il corpo in blocco attorno all'asse y o z, queste derivate variano, mentre l'ener-

---

[1]) I termini con i prodotti $u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{k}')\mathbf{r}]$ con $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$ scompaiono quando si integra sul volume.

[2]) Per determinare il coefficiente numerico generale nella (137,5), bisogna tener conto che ogni prodotto $u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}}$ entra due volte ($\pm\mathbf{k}$) nella (137,4) dando 2 Re ($u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}}$) e che la parte reale del prodotto $u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}}$ è di per sé la somma di due prodotti indipendenti.

[3]) Ricordiamo che questa forma dell'espressione integranda si riferisce soltanto a valori non troppo grandi di k.

gia libera deve, evidentemente, restare invariata. Quindi, nello sviluppo di $F - \overline{F}$ bisogna considerare i seguenti termini quadratici rispetto allo spostamento:

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2$$

(le derivate rispetto a y e z devono entrare in combinazione simmetrica data la simmetria completa nel piano y, z). Sostituiti nella (137,3) essi daranno rispettivamente termini della forma

$$|u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x \varkappa^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 \varkappa^4,$$

dove $\varkappa^2 = k_y^2 + k_z^2$. Benché le due ultime espressioni contengano potenze delle componenti del vettore d'onda piú alte che non la prima espressione, esse possono essere dello stesso ordine di grandezza del vettore, poiché non sappiamo a priori niente della grandezza relativa di k_x e $\varkappa$.

La variazione dell'energia libera avrà quindi la forma

$$\Delta F_{\text{tot}} = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} |u_{x\mathbf{k}}|^2 \varphi(k_x, \varkappa^2), \tag{137,8}$$

dove φ è una funzione quadratica delle variabili k_x e $\varkappa^2$. Al posto della (137,7), avremo ora

$$\langle u_x^2 \rangle = T \int \frac{1}{\varphi(k_x, \varkappa^2)} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{T}{8\pi^2} \int \frac{dk_x\, d(\varkappa^2)}{\varphi(k_x, \varkappa^2)}. \tag{137,9}$$

Ma questo integrale è logaritmicamente divergente per $k \to 0$. La divergenza del quadrato medio dello spostamento significa che il punto cui si riferisce un determinato valore di $\rho(x)$ può spostarsi a distanze molto grandi; in altre parole, la densità $\rho(x)$ sarà « distribuita » su tutto il corpo, cosicché nessuna funzione $\rho(x)$ (oltre a quella banale ρ = costante) risulta possibile.

Ragionamenti analoghi per il caso di un corpo con $\rho = \rho(x, y)$ conducono alla seguente espressione dei quadrati medi dello spostamento:

$$\langle u_x^2 \rangle, \ \langle u_y^2 \rangle = \frac{T}{(2\pi)^3} \int \frac{dk_x\, dk_y\, dk_z}{\varphi(k_x, k_y, k_z^2)}, \tag{137,10}$$

dove φ è di nuovo una funzione quadratica dei suoi argomenti. Come è facile vedere, questo integrale è convergente nel limite inferiore, cosicché lo spostamento medio fluttuazionale resta finito. Quindi, i corpi con tale struttura potrebbero, in linea di massima, esistere; ma non si sa se essi esistano effettivamente in natura.

In questo paragrafo si è trattato finora di corpi a tre dimensioni e si è supposta bidimensionale (o unidimensionale) soltanto la disposizione regolare degli atomi in questi corpi. Studiamo ora il pro-

blema della possibilità di una disposizione regolare di atomi in sistemi bidimensionali con atomi che occupano soltanto una determinata superficie[1]). Analogo bidimensionale dei cristalli solidi ordinari sarebbe una membrana con atomi disposti regolarmente nei nodi del reticolo piano. Questa disposizione potrebbe essere descritta dalla funzione di densità $\rho\ (x, y)$ (avente ora un altro significato rispetto a quello studiato sopra, poiché si considerano gli atomi soltanto su una sola superficie z = costante). Tuttavia, è facile vedere che le fluttuazioni termiche « smussano » un tale cristallo, cosicché l'unica possibilità è ρ = costante. Infatti, i valori medi dei prodotti delle componenti dello spostamento fluttuazionale **u** (nel piano x, y) sono dati di nuovo da formule del tipo (137,6-7) con la sola differenza che si integra ora sullo spazio bidimensionale **k**:

$$\langle u_i u_l \rangle = T \int \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2} \frac{dk_x\, dk_y}{(2\pi)^2}, \qquad (137,11)$$

e l'integrale è logaritmicamente divergente per $k \to 0$.

Tuttavia occorre qui fare la seguente osservazione. Il risultato ottenuto significa, a rigore, che lo spostamento fluttuazionale diventa infinito al crescere indefinitamente delle dimensioni (dell'area) del sistema bidimensionale il che permette di considerare valori piccoli a piacere del vettore d'onda). Ma dato il carattere lento (logaritmico) della divergenza dell'integrale, le dimensioni della membrana, per cui le fluttuazioni restano ancora piccole, possono essere sufficientemente grandi[2]). In tali casi una membrana di dimensioni finite potrebbe praticamente manifestare delle proprietà « solide cristalline » e nei riguardi di questa membrana si potrebbe approssimativamente parlare di un reticolo bidimensionale. Vedremo nel prossimo paragrafo che queste proprietà dei sistemi bidimensionali si accentuano ancora al diminuire della temperatura.

§ 138. *Funzione di correlazione in sistemi bidimensionali*

L'espressione (137,11) determina il quadrato medio dello spostamento fluttuazionale in ogni dato punto di un sistema cristallino bidimensionale. Le proprietà di tali sistemi possono essere comprese piú profondamente grazie allo studio della funzione di correlazione fra le fluttuazioni nei diversi punti del sistema.

Osserviamo anzitutto che per $T = 0$ un reticolo bidimensionale potrebbe effettivamente esistere per qualsiasi dimensione: la divergenza dell'integrale (137,11) è legata proprio alle fluttuazioni termiche ($T \neq 0$); sia $\rho_0\ (\mathbf{r})$ la funzione di densità di questo sistema

[1]) Tali sono le membrane monomolecolari di assorbimento che si trovano sulla frontiera fra due fasi isotrope; vedi § 159.

[2]) Si può dire lo stesso dei corpi tridimensionali con periodicità monometrica per cui l'integrale (137,9) diverge logaritmicamente.

per $T = 0$[1]). Determiniamo ora la funzione di correlazione fra le fluttuazioni della densità a temperature finite ma sufficientemente basse (piccole rispetto alla temperatura di Debye). In queste condizioni nel reticolo sono eccitate soltanto le oscillazioni ad onde lunghe; in altre parole, la variazione della funzione di densità è determinata essenzialmente dalle fluttuazioni di onde lunghe.

Supponiamo che gli atomi nei punti $\mathbf{r}$ del reticolo subiscano gli spostamenti fluttuazionali $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Se la funzione $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ varia poco a distanze dell'ordine della costante del reticolo (che corrisponde alle fluttuazioni con piccoli vettori d'onda che ci interessano), la variazione della densità in ogni punto dello spazio si può considerare come risultato di un semplice spostamento del reticolo di grandezza pari al valore locale del vettore spostamento. In altre parole, la densità fluttuante si scrive allora $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0[\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})]$, e la correlazione fra le sue fluttuazioni nei diversi punti $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ è data dal valore medio

$$\langle \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)\rangle = \langle \rho_0[\mathbf{r}_1 - \mathbf{u}(\mathbf{r}_1)]\,\rho_0[\mathbf{r}_2 - \mathbf{u}(\mathbf{r}_2)]\rangle. \tag{138,1}$$

Sviluppiamo la funzione periodica $\rho_0(\mathbf{r})$ in serie di Fourier (cfr. la (133,2)):

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \bar{\rho} + \sum_{\mathbf{b}\neq 0} \rho_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}}, \tag{138,2}$$

dove $\mathbf{b}$ sono vettori del reticolo inverso (piano); nella somma è isolato il termine costante $\bar{\rho}$. Sostituendo queste serie nella (138,1) e prendendo la media, i termini contenenti i prodotti $\rho_{\mathbf{b}}\rho_{\mathbf{b}'}$ con $\mathbf{b}' \neq -\mathbf{b}$, come vedremo piú avanti, scompaiono. Ma il prodotto con $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ dà alla (138,1) il contributo

$$|\rho_{\mathbf{b}}|^2 \exp[i\mathbf{b}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]\,\langle \exp[-i\mathbf{b}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)]\rangle \tag{138,3}$$

(per brevità, scriviamo $\mathbf{u}(\mathbf{r}_1) = \mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}_2) = \mathbf{u}_2$).

La distribuzione delle probabilità per le fluttuazioni del vettore spostamento è data dalla formula (137,2) nella quale ΔF_{tot} dipende quadraticamente da $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Considerando i valori di $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ nei diversi (discreti) punti dello spazio come diverse grandezze fluttuanti x_a ($a = 1, 2 \ldots$), questo significa che la distribuzione delle loro probabilità è quella di Gauss. Per prendere la media nella (138,3) si può allora utilizzare la formula

$$\langle \exp(\alpha_a x_a)\rangle = \exp\left(\frac{1}{2}\alpha_a\alpha_b\langle x_a x_b\rangle\right)$$

(vedi il problema del § 111), il che dà

$$\langle \exp[-i\mathbf{b}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)]\rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}b_i b_l \chi_{il}\right), \tag{138,4}$$

[1]) Qui e piú avanti in questo paragrafo $\mathbf{r} = (x, y)$ è un raggio vettore bidimensionale nel piano del sistema.

dove

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = \langle (u_{i1} - u_{i2})(u_{l1} - u_{l2}) \rangle = 2\langle u_i u_l \rangle - \langle u_{i1} u_{l2} \rangle - \langle u_{i2} u_{l1} \rangle$$

($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$). Non resta altro che sostituirvi $\mathbf{u}_1$ e $\mathbf{u}_2$ nella forma dello sviluppo (137,1). Osservando allora che i valori medi $\langle u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}'} \rangle$ sono nulli per $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$, e per $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ sono dati dalle espressioni (137,11), otteniamo

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = T \int \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2} 2(1 - \cos \mathbf{kr}) \frac{dk_x\, dk_y}{(2\pi)^2}. \qquad (138,5)$$

Questo integrale è convergente per piccoli k, poiché il fattore $(1 - \cos \mathbf{kr}) \backsim k^2$ per $k \to 0$[1]. Invece da parte di grandi k l'integrale diverge logaritmicamente. Questa divergenza è dovuta, in realtà, soltanto all'inapplicabilità delle approssimazioni usate per grandi k: per $k \gg k_{\max}$, $\hbar c k_{\max} \sim T$ (c è la velocità del suono; vedi § 110) le fluttuazioni non sono piú classiche (a basse temperature questa condizione è violata prima che la condizione $k \ll 1/a$, dove a è la costante del reticolo). Osservando anche che per grandi k il termine contenente il fattore rapidamente oscillante $\cos \mathbf{kr}$ nell'espressione integranda può essere omesso, troviamo che

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = \frac{T}{\pi} \bar{A}_{il} \ln (k_{\max} r) \qquad (138.6)$$

(il trattino sopra A_{il} significa la media sui versi del vettore $\mathbf{k}$ nel piano).

Sostituendo la (138,6) nelle (138,3-4) e sommando su $\mathbf{b}$, otteniamo ora la funzione di correlazione richiesta; la legge asintotica della decrescenza di questa funzione con la distanza r è determinata dal termine della somma che decresce meno rapidamente:

$$\langle \rho(\mathbf{r}_1)\, \rho(\mathbf{r}_2) \rangle - \bar{\rho}^2 \backsim \frac{1}{r^{T\alpha_{\mathbf{b}}}} \cos \mathbf{br}, \quad \alpha_{\mathbf{b}} = \frac{1}{2\pi} b_i b_l \bar{A}_{il}, \qquad (138,7)$$

dove come $\mathbf{b}$ bisogna prendere quel periodo fondamentale del reticolo inverso per cui la grandezza $\alpha_{\mathbf{b}}$ ha un minimo.

Quindi, in un reticolo bidimensionale la funzione di correlazione tende a zero per $r \to \infty$ (contrariamente a un reticolo tridimensionale in cui essa tende a un limite finito), e ciò avviene con un andamento che è tanto piú lento quanto piú bassa è la temperatura [2]).

---

[1]) Seguendo l'origine di questo fattore osserviamo che esso è apparso in seguito all'uguaglianza $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ nella (138,3). È facile vedere che per $\mathbf{b}' \neq -\mathbf{b}$ questa riduzione non avviene nell'espressione integranda e l'integrale diverge. Poiché questi integrali entrano nell'esponente (vedi la (138,4)), la loro divergenza fa sí che i contributi corrispondenti alla funzione di correlazione si annullano.

[2]) La funzione di correlazione di questo tipo è stata trovata da *T. M. Rice* (1965) per un altro sistema bidimensionale (superconduttore a due dimensioni) e da *B. Jancovici* (1967) e *V.L. Berezinskij* (1971) per un reticolo bidimensionale.

Calcoli analoghi, anche se piú laboriosi, conducono a una legge dello stesso tipo anche per la funzione di correlazione in un sistema a tre dimensioni con la funzione di densità $\rho(x)$.

Ricordiamo, a titolo di paragone, che in un liquido ordinario la funzione di correlazione decresce secondo una legge piú rapida (vedi § 116).

§ 139. *Simmetria rispetto all'orientazione delle molecole*

La condizione $\rho =$ costante è necessaria ma non sufficiente perché il corpo sia isotropo. Questo si vede chiaramente dal seguente esempio. Supponiamo che un corpo sia composto di molecole di forma allungata e che tutte le posizioni nello spazio della molecola in blocco (il suo baricentro) siano equiprobabili ma che gli assi delle molecole siano orientati prevalentemente in uno stesso verso. È chiaro che un tale corpo sarà anisotropo, malgrado che per ciascun atomo che entra nella molecola si abbia $\rho =$ costante.

La proprietà di tale simmetria si può formulare come correlazione reciproca fra due posizioni dei diversi atomi. Sia $\rho_{12}dV_2$ la probabilità dell'atomo 2 di trovarsi nell'elemento di volume dV_2 per una posizione assegnata dell'atomo 1 (in questo caso, si tratta usualmente di atomi di diverse specie); ρ_{12} è una funzione delle coordinate $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ di due atomi e le proprietà di simmetria di questa funzione determinano la simmetria del corpo (per il quale $\rho =$ costante).

La costanza della funzione di densità ρ significa che gli spostamenti delle parti del corpo le une rispetto alle altre (senza cambiamento del loro volume) non implicano un cambiamento dello stato di equilibrio del corpo, cioè cambiamento delle sue grandezze termodinamiche. Questa è la proprietà che caratterizza i liquidi (cosí come i gas). Pertanto i corpi con $\rho =$ costante e la funzione di correlazione anisotropa ρ_{12} rappresentano una determinata categoria di *cristalli liquidi*, cioè di fluidi anisotropi. Si tratta di corpi con la distribuzione anisotropa delle molecole rispetto alla loro orientazione nello spazio.

Per quanto riguarda la simmetria di questa distribuzione, sono possibili due categorie di casi. In una di esse (i cosiddetti cristalli liquidi *nematici*) la funzione di correlazione dipende soltanto dalla differenza $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$; quando la lunghezza del vettore $\mathbf{r}_{12}$ varia e il suo verso si conserva, essa non rivela nessuna periodicità (benché possa subire oscillazioni che si smorzano al crescere di r_{12}). In altre parole, la funzione di questo tipo non ha simmetria traslatoria e il suo gruppo di simmetria può essere composto soltanto di diverse rotazioni e riflessioni, cioè rappresenta un certo gruppo puntuale. Dal punto di vista geometrico, questo può essere un gruppo puntuale qualsiasi con assi di simmetria di ordine arbitrario. Tuttavia, tutti i cristalli liquidi nematici noti hanno l'asse di simmetria assiale

completa e i due versi lungo questo asse sono equivalenti. Di queste proprietà godono i gruppi puntuali $C_{\infty h}$, D_{∞}, $D_{\infty h}$[1]). Ma nel prossimo paragrafo vedremo che la simmetria D_{∞} (non contenente nessun piano di simmetria) conduce a stati instabili del cristallo liquido e, come risultato, compare automaticamente una struttura periodica « seconda » che caratterizza i cristalli liquidi di un'altra categoria, i cosiddetti cristalli liquidi *colesterici*.

Oltre alle due suddette categorie, esistono altre sostanze liquide anisotrope di diversa struttura stratificata che di solito sono riunite nel gruppo di cristalli liquidi *smettici*. Almeno alcuni di essi rappresentano, evidentemente, dei corpi con la funzione di densità $\rho(x)$ periodica in una sola direzione. Si possono supporre questi corpi come composti di strati piani spostantisi liberamente fra di loro e disposti alle stesse distanze gli uni dagli altri. In ciascuno degli strati le molecole sono orientate regolarmente, ma la disposizione dei loro baricentri è caotica.

È stato mostrato al § 137 che le strutture con la funzione di densità a periodicità unidimensionale sono smussate dalle fluttuazioni termiche. La divergenza di queste fluttuazioni è, però, soltanto logaritmica. Benché questo escluda la possibilità di periodicità unidimensionale estesa a distanze grandi a piacere, non si esclude (come è stato già detto alla fine del § 137) la possibilità di una sua esistenza nei domini dello spazio relativamente piccoli ma sempre macroscopici.

Ricordiamo, infine, che i liquidi isotropi ordinari hanno anche due tipi di simmetria diversi. Se il liquido è composto di sostanza non avente stereoisomeri, esso è completamente simmetrico non solo rispetto alla rotazione di qualsiasi angolo attorno a qualsiasi asse, ma anche rispetto alla riflessione in qualsiasi piano; in altre parole, il suo gruppo di simmetria è il gruppo completo di rotazioni intorno al punto, completato da un centro di simmetria (gruppo K_h). Se invece la sostanza ha due forme stereoisomere e il liquido contiene molecole dei due isomeri in quantità diverse, il liquido non avrà centro di simmetria (e quindi non ammetterà riflessioni nei piani); il suo gruppo di simmetria sarà semplicemente il gruppo completo di rotazioni attorno al punto (gruppo K).

§ 140. *Cristalli liquidi nematici e colesterici*

La simmetria di orientazione dei cristalli liquidi nematici è monoassiale: in ciascun punto del liquido esiste in tutto una direzione fissa di orientazione delle molecole, cioè la direzione dell'asse della simmetria assiale. Pertanto lo stato macroscopico di un tale corpo

[1]) Negli altri gruppi di simmetria assiale (C_{∞}, $C_{\infty v}$) i due versi lungo l'asse non sono equivalenti. Tali cristalli liquidi sarebbero, in generale, piroelettrici.

si può descrivere assegnando in ogni suo punto un versore **n** (**r**) che determina la direzione fissata; questo versore si chiama *direttore*. In uno stato di equilibrio completo il corpo è omogeneo, cioè **n** = = costante. Le distribuzioni non omogenee di **n** (**r**) descrivono, invece, gli stati deformati del cristallo liquido.

In una deformazione macroscopica **n** (**r**) varia lentamente lungo il corpo (le dimensioni caratteristiche della deformazione sono grandi rispetto alle dimensioni molecolari). Pertanto le derivate della funzione **n** (**r**) rispetto alle coordinate sono piccole quantità, di un ordine di grandezza infinitesima piú alto quanto piú alto è l'ordine della derivata. Rappresentando l'energia libera totale di un cristallo liquido deformato (a temperatura data) nella forma dell'integrale $F_{\text{tot}} = \int F dV$, sviluppiamo la densità dell'energia libera F in serie di potenze delle derivate della funzione **n** (**r**) (*C. W. Oseen*, 1933; *F. C. Frank*, 1958).

Lo sviluppo della grandezza scalare F può contenere soltanto combinazioni scalari delle componenti del vettore **n** e delle sue derivate. Esistono in tutto due combinazioni scalari che sono lineari rispetto alle derivate prime: il vero scalare div **n** e lo pseudoscalare **n** rot **n**. Il primo, integrando su volume, si trasforma in integrale di superficie del corpo e, quindi, è inessenziale per lo studio delle proprietà volumetriche della sostanza.

I veri scalari, quadratici rispetto alle derivate prime, si possono ottenere scrivendo un tensore di rango quattro:

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_l}{\partial x_m}$$

e si possono formare degli invarianti contraendo su coppie di indici o moltiplicando per le componenti del vettore **n**. In questo caso, bisogna tener presente che **n** è un versore e pertanto

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \mathbf{n}^2 = 2 n_k \frac{\partial n_k}{\partial x_i} = 0.$$

Troviamo cosí gli invarianti

$$[(\mathbf{n}\nabla)\,\mathbf{n}]^2, \quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_i}, \quad (\operatorname{div} \mathbf{n})^2, \quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_i}{\partial x_k}.$$

Ma i due ultimi differiscono solo per la divergenza

$$\frac{\partial n_i}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_k} - \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_i}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(n_i \frac{\partial n_k}{\partial x_k} - n_k \frac{\partial n_i}{\partial x_k} \right),$$

cosicché i loro contributi all'energia libera totale si distinguono solo per l'integrale di superficie del corpo che non ci interessa (*J. L. Eri-*

cksen, 1962). Invece l'invariante [1])

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_k}{\partial x_i} = (\mathbf{n}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{n})^2 + (\mathrm{div}\,\mathbf{n})^2,$$

cosicché come indipendente si può prendere $(\mathbf{n}\ \mathrm{rot}\ \mathbf{n})^2$. Infine, si può costruire lo pseudoscalare quadratico rispetto alle derivate prime: $(\mathbf{n}\ \mathrm{rot}\ \mathbf{n})\ \mathrm{div}\ \mathbf{n}$ [2]).

Alle grandezze infinitesime dello stesso ordine si riferiscono gli scalari lineari rispetto alle derivate seconde, ma tutte queste grandezze si riducono integrando per parti a termini quadratici rispetto alle derivate prime.

Siamo arrivati quindi alla seguente espressione per la densità dell'energia libera del cristallo liquido:

$$F = F_0 + b\mathbf{n}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{n} + \frac{a_1}{2}(\mathrm{div}\,\mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\,\mathbf{n})^2 + \\ + a_{12}(\mathbf{n}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{n})\,\mathrm{div}\,\mathbf{n}, \qquad (140,1)$$

dove b, a_1, a_2, a_3, a_{12} sono costanti (funzioni della temperatura).

Come è stato già detto al paragrafo precedente, in tutti i cristalli liquidi noti delle categorie in esame i versi $\mathbf{n}$ e $-\mathbf{n}$ sono equivalenti; per verificare questa condizione, bisogna porre $a_{12} = 0$. Inoltre, se fra gli elementi di simmetria del cristallo vi è un piano, questo deve essere $b = 0$. Infatti, poiché $\mathbf{n}\ \mathrm{rot}\ \mathbf{n}$ è uno pseudoscalare, e l'energia libera un vero scalare, deve essere pseudoscalare anche il coefficiente b. Ma il mezzo avente dei piani di simmetria non può essere caratterizzato da pseudoscalari, poiché una riflessione nel piano condurrebbe all'uguaglianza $b = -b$. Quindi, l'energia libera del cristallo liquido nematico è

$$F = F_0 + \frac{a_1}{2}(\mathrm{div}\,\mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\,\mathbf{n})^2. \qquad (140,2)$$

Tutti e tre i coefficienti a_1, a_2, a_3 devono essere positivi. Allora allo stato di equilibrio corrisponde $\mathbf{n}$ = costante.

Se il cristallo liquido non ha piani di simmetria, allora $b \neq 0$ [3]). Riscriviamo allora la (140,1) (con $a_{12} = 0$) nella forma

$$F = F_0 + \frac{a_1}{2}(\mathrm{div}\,\mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\,\mathbf{n})^2, \qquad (140,3)$$

---

[1]) È facile convincersene sviluppando le espressioni in componenti ed orientando uno degli assi coordinati (asse z) lungo il verso $\mathbf{n}$ in un dato punto dello spazio (allora $\partial n_z/\partial x_i = 0$).

[2]) Il prodotto $((\mathbf{n}\nabla)\ \mathbf{n})$ rot $\mathbf{n}$ è pari a zero, poiché da $\nabla\mathbf{n}^2 = 0$ segue che $(\mathbf{n}\nabla)\ \mathbf{n} = -[\mathbf{n}\ \mathrm{rot}\ \mathbf{n}]$.

[3]) Di tale simmetria gode comunque un cristallo liquido composto di uno stereoisomero della sostanza con molecole specularmente asimmetriche (tali sono tutti i cristalli liquidi colesterici noti). I cristalli composti di due diversi stereoisomeri della stessa sostanza si distinguono per il segno della costante b.

dove $q_0 = b/a_2$ (e la costante $-b^2/2a_2$ è inclusa in F'_0). Allo stato equilibrio di tale sostanza corrisponde la distribuzione dei versi del direttore per cui

$$\operatorname{div} \mathbf{n} = 0, \qquad (\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n} = 0, \qquad \mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n} = -q_0.$$

Queste equazioni hanno come soluzione

$$n_x = 0, \qquad n_y = \cos q_0 x, \qquad n_z = \operatorname{sen} q_0 x. \tag{140,4}$$

Si può rappresentare questa struttura (corrispondente ai cristalli liquidi colesterici) come risultato di un avvolgimento uniforme attorno all'asse x del mezzo nematico orientato inizialmente dai suoi $\mathbf{n}$ = costante in una direzione nel piano y, z. La simmetria di orientazione del cristallo colesterico risulta periodica lungo una direzione (asse x) nello spazio (cosicché la funzione di correlazione $\rho_{12} = \rho_{12}(x, \mathbf{r}_{12})$). Il vettore $\mathbf{n}$ riprende il valore precedente dopo ogni intervallo di lunghezza $2\pi/q_0$ lungo l'asse x; ma poiché i versi $\mathbf{n}$ e $-\mathbf{n}$ sono fisicamente equivalenti, il vero periodo di reiterazione della struttura è pari a π/q_0. Una struttura cosí descritta si chiama di solito struttura *elicoidale*.

È ovvio che la teoria esposta è valida soltanto se il periodo della struttura elicoidale è grande rispetto alle dimensioni molecolari. Questa condizione si verifica di fatto nei cristalli liquidi colesterici (periodo $\pi/q_0 \sim 10^{-5}$ cm).

§ 141. *Fluttuazioni nei cristalli liquidi*

Consideriamo le fluttuazioni subíte dal verso del direttore $\mathbf{n}$ in un cristallo liquido nematico (*P. G. de Gennes*, 1968).

Rappresentiamo $\mathbf{n}$ nella forma $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \mathbf{v}$, dove $\mathbf{n}_0 \equiv \bar{\mathbf{n}}$ è un versore costante di equilibrio lungo tutto il volume, e $\mathbf{v} \equiv \Delta\mathbf{n}$ la deviazione fluttuazionale da questo valore. Poiché $\mathbf{n}^2 = \mathbf{n}_0^2 = 1$, si ha $\mathbf{n}_0\mathbf{v} \approx 0$, cioè il vettore $\mathbf{v}$ è perpendicolare a $\mathbf{n}_0$. In accordo con questo, la funzione di correlazione fra le fluttuazioni

$$\langle v_\alpha(\mathbf{r}_1)\, v_\beta(\mathbf{r}_2)\rangle \tag{141,1}$$

è un tensore bidimensionale nel piano perpendicolare a $\mathbf{n}_0$ (α e β sono indici vettoriali in questo piano). In un liquido omogeneo ma anisotropo questa funzione dipende non soltanto dalla grandezza del vettore ma anche dal verso $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.

Una forte influenza sulle fluttuazioni del direttore è esercitata dal campo magnetico. Questo effetto è dovuto alla comparsa nella densità dell'energia libera del cristallo liquido di un termine supplementare della forma

$$F_{\text{magn}} = -\frac{\chi_a}{2}(\mathbf{nH})^2, \tag{141,2}$$

dipendente dal vettore stesso **n** e non dalle sue derivate, come nella (140,2) [1]). Se $\chi_a > 0$, il versore di equilibrio **n** coincide con la direzione del campo, e se $\chi_a < 0$ questo versore si trova nel piano perpendicolare al campo. Per fissare le idee, supporremo $\chi_a > 0$, cosicché $\mathbf{n}_0 \parallel \mathbf{H}$. In questo caso, $(\mathbf{nH})^2 \approx \mathbf{H}^2(1-\mathbf{v}^2)$; omettendo il termine dipendente da **v**, scriviamo

$$F_{\text{magn}} = \frac{\chi_a}{2} H^2 \mathbf{v}^2. \tag{141,3}$$

Prendendo F dalle (140,2) e (141,3) e conservando soltanto le grandezze del secondo ordine in **v**, otteniamo la seguente espressione per la variazione dell'energia libera totale in una fluttuazione

$$\Delta F_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \int \left\{ a_1 (\operatorname{div} \mathbf{v})^2 + a_2 (\operatorname{rot}_x \mathbf{v})^2 + a_3 \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x}\right)^2 + \chi_a H^2 \mathbf{v}^2 \right\} dV \tag{141,4}$$

(l'asse x è diretto nel verso $\mathbf{n}_0$). Sottolineiamo che, utilizzando l'espressione (140,2) per l'energia di un cristallo deformato, ci limitiamo allo studio delle fluttuazioni con grandi (rispetto alle dimensioni molecolari) lunghezze delle onde.

Procediamo poi allo stesso modo come nel § 116. Scriviamo la grandezza fluttuante **v** (**r**) in forma di serie di Fourier nel volume V

$$\mathbf{v} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \quad \mathbf{v}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^*. \tag{141,5}$$

Dopo aver sostituito questa serie, l'espressione (141,4) si separa in una somma di termini $(\Delta F_{\text{tot}})_{\mathbf{k}}$ ciascuno dei quali dipende solo dalla componente $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ con un determinato valore di **k**. Scegliendo il piano xy tale che esso passi per il verso **k** (e di **H**), otteniamo

$$(\Delta F_{\text{tot}})_{\mathbf{k}} = \frac{V}{2} \{ (a_1 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2) |\mathbf{v}_{y\mathbf{k}}|^2 + (a_2 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2) |\mathbf{v}_{z\mathbf{k}}|^2 \}.$$

Di qui (cfr. § 116) ricaviamo le fluttuazioni quadratiche medie

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{v}_{y\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \frac{T}{V(a_1 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2)}, \\ \langle |\mathbf{v}_{z\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \frac{T}{V(a_2 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2)}, \\ \langle \mathbf{v}_{y\mathbf{k}} \mathbf{v}_{z\mathbf{k}} \rangle &= 0. \end{aligned} \tag{141,6}$$

Si vede che in assenza di campo le fluttuazioni delle componenti di Fourier $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ crescono indefinitamente per $\mathbf{k} \to 0$ (gli integrali in d^3k, determinanti il quadrato medio del vettore stesso **v**, restano

[1]) Nel mezzo anisotropo monoassiale la suscettività magnetica rappresenta un tensore della forma $\chi_{ik} = \chi_0 \delta_{ik} + \chi_a n_i n_k$, e la magnetizzazione della sostanza dà alla sua energia libera il contributo $-\chi_{ik} H_i H_k / 2$. La grandezza (141,2) è una parte di questo contributo, dipendente da **n**.

invece finiti). La sovrapposizione del campo magnetico sopprime le fluttuazioni con i vettori d'onda $k \lesssim H\,(\chi_a/a)^{1/2}$ (dove a è l'ordine di grandezza dei coefficienti a_1, a_2, a_3)[1]).

La funzione di correlazione (141,1) può essere calcolata a partire dalle (141,6) mediante la formula

$$\langle \nu_\alpha(\mathbf{r}_1)\,\nu_\beta(\mathbf{r}_2)\rangle = \int e^{i\mathbf{kr}}\,\langle \nu_{\alpha\mathbf{k}}\nu^*_{\beta\mathbf{k}}\rangle\,\frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \qquad (141,7)$$

(cfr. la (116,13)). Non diamo qui il risultato dell'integrazione assai laborioso [2]). Indichiamo soltanto che in assenza di campo la funzione di correlazione decresce con la distanza $r = |\,\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1\,|$ come $1/r$. In presenza di campo la decrescenza diventa esponenziale con il raggio di correlazione $r_c \sim (a/\chi_a)^{1/2}\,H^{-1}$.

Si possono considerare in modo analogo le fluttuazioni del versore in un cristallo liquido colesterico; limitiamoci soltanto a brevi osservazioni in merito.

Nel mezzo colesterico si possono distinguere le fluttuazioni della direzione locale dell'asse di una struttura elicoidale e le fluttuazioni di fase, cioè dell'angolo di rotazione del vettore **n** attorno a questo asse. Le fluttuazioni del primo tipo sono finite. Quanto al quadrato medio della fluttuazione di fase, esso risulta (in assenza di campo magnetico) logaritmicamente divergente per $\mathbf{k} \to 0$. Sotto questo aspetto, le fluttuazioni nel mezzo a periodicità unidimensionale della struttura d'orientazione sono analoghe alle fluttuazioni nel mezzo a periodicità unidimensionale della disposizione delle particelle (§ 137). A rigore, tale periodicità risulta quindi impossibile nel mezzo di estensione infinita. Tuttavia, poiché il periodo della struttura elicoidale nei cristalli liquidi colesterici è grande, la divergenza delle fluttuazioni avverrebbe su dimensioni cosí enormi che tutto il problema diventa puramente astratto.

---

[1]) Un tale carattere di fluttuazioni è analogo al comportamento delle fluttuazioni della densità di un liquido ordinario nell'intorno del suo punto critico, o delle fluttuazioni del parametro d'ordine nell'intorno del punto della transizione di fase di seconda specie (vedi §§ 146, 152). Mentre negli ultimi casi la « distanza » dai suddetti punti funge da fattore sopprimente le fluttuazioni, questo ruolo è giocato qui da un fattore indipendente dalla temperatura, cioè da un campo magnetico esterno. Notiamo che proprio il crescere delle fluttuazioni di **n**, per piccoli valori di **k**, permette di considerare queste fluttuazioni indipendentemente dalle altre grandezze. In relazione a ciò è essenziale che non consideriamo l'intorno dei punti della transizione di fase di seconda specie. Nell'intorno di questi punti crescono anche le fluttuazioni delle altre grandezze che caratterizzano la transizione, e le fluttuazioni di **n**, generalmente parlando, non si possono considerare indipendentemente dalle altre grandezze. Sottolineiamo anche che il crescere delle fluttuazioni non conduce a nessuna restrizione dell'applicabilità della formula (141,6) mentre l'applicabilità, per esempio, della formula (146,8) è limitata dall'uguaglianza (146,15).

[2]) Per ottenere questo risultato, le espressioni (141,6) devono, ovviamente, essere riscritte in forma non legata a una determinata scelta degli assi coordinati.

Diciamo qualche parola delle fluttuazioni nei cristalli liquidi smettici composti di strati piani regolarmente disposti. Come è stato detto al § 139, una tale struttura è smussata dalle fluttuazioni termiche e pertanto può essere realizzata soltanto in misura limitata. Presenta però interesse il fatto che queste fluttuazioni sono soppresse da un campo magnetico. Vediamo quale è l'origine di questo effetto.

In ciascuno strato le molecole sono orientate regolarmente con prevalenza alla direzione data dal vettore $\mathbf{n}$; supponiamo che questa direzione sia normale alla superficie dello strato. Per fluttuazione avviene una deformazione della superficie degli strati e una rotazione del direttore; siano $\mathbf{u}$ il vettore spostamento dei punti dello strato e $\mathbf{v}$ la variazione del direttore ($\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \mathbf{v}$). Nelle deformazioni ad onde lunghe si può considerare lo strato come una superficie geometrica, e allora le piccole grandezze $\mathbf{v}$ e $\mathbf{u}$ sono legate reciprocamente dalla relazione $\mathbf{v} = -\operatorname{grad}(\mathbf{u}\mathbf{n}_0)$ (variazione della direzione della normale alla superficie); le loro componenti di Fourier sono $\mathbf{v}_\mathbf{k} = -i\varkappa(\mathbf{u}_\mathbf{k}\mathbf{n}_0)$, dove $\varkappa$ è la componente di $\mathbf{k}$ nel piano dello strato. In presenza di campo magnetico la variazione del versore porta a ΔF_{tot} il contributo supplementare (141,3), proporzionale a $\mathbf{v}^2$. A sua volta, questo fa sí che nell'integrale (137,9), che determina il quadrato medio dello spostamento fluttuazionale, a denominatore dell'espressione integranda compare (accanto al termine $\sim \varkappa^4$) anche il termine $\sim \varkappa^2$; come risultato, la divergenza dell'integrale scompare.

Infine, soffermiamoci sul problema delle fluttuazioni nei sistemi liquido-cristallini bidimensionali (membrane). In un tale sistema l'orientazione delle molecole è data dal direttore $\mathbf{n}$ che si trova nel piano della membrana. Considerandone le fluttuazioni (con i vettori d'onda $\mathbf{k}$ che si trovano nel piano della membrana), si ottiene un'espressione delle fluttuazioni analoga alla (141,6): in assenza di campo $\langle \mathbf{v}_\mathbf{k}^2 \rangle \backsim 1/\varphi(k_x, k_y)$, dove $\varphi(k_x, k_y)$ è una funzione quadratica delle componenti del vettore $\mathbf{k}$. Ma per determinare la fluttuazione completa $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$, questa espressione deve essere integrata ora in $d^2k \backsim k\,dk$, e l'integrale diverge logaritmicamente. Quindi, le fluttuazioni termiche smussano il sistema liquido-cristallino bidimensionale. Come nel caso della struttura solido-cristallina bidimensionale (§ 137), il carattere logaritmico della divergenza non esclude però l'esistenza di questa struttura in domini di dimensione finita.

Capitolo XIV

TRANSIZIONI DI FASE DI SECONDA SPECIE E FENOMENI CRITICI

§ 142. *Transizioni di fase di seconda specie*

È stato detto al § 83 che le transizioni fra le fasi di simmetria diversa (cristallo, liquido, diverse modificazioni cristalline) non possono avvenire in modo continuo, come invece è possibile per un liquido e un gas. Il corpo gode in ogni stato di una o di un'altra simmetria, e pertanto si può sempre indicare a quale delle due fasi esso si riferisce.

Il passaggio fra le diverse modificazioni cristalline si effettua di solito mediante una transizione di fase, con un brusco cambiamento del reticolo cristallino, e lo stato del corpo subisce un salto. Tuttavia accanto a tali transizioni discontinue sono possibili altre transizioni, legate a un cambiamento di simmetria.

Per esplicitare la natura di queste transizioni riferiamoci ad un esempio. Ad alte temperature $BaTiO_3$ ha un reticolo cubico con la cella rappresentata nella fig. 60 (gli atomi di Ba si trovano ai vertici, gli atomi di O nei centri delle facce e gli atomi di Ti nei centri delle celle). Al diminuire della temperatura, per un determinato valore di questa, gli atomi di Ti e di O cominciano a spostarsi rispetto agli atomi di Ba lungo uno degli spigoli del cubo. È evidente che appena inizia questo spostamento la simmetria del reticolo cambia immediatamente trasformandosi da cubica in tetragonale.

Questo esempio caratterizza il cambiamento di stato del corpo senza salto. La disposizione degli atomi nel cristallo [1]) cambia in modo continuo. Ma già uno spostamento infinitesimo degli atomi dalla loro disposizione simmetrica iniziale è sufficiente perché la simmetria del reticolo cambi immediatamente. Un tale passaggio da una modificazione cristallina ad un'altra si chiama *transizione*

---

[1]) Per semplificare i ragionamenti, parliamo convenzionalmente della disposizione degli atomi e della simmetria di questa disposizione come se gli atomi fossero fissi. In realtà, si dovrebbe parlare della distribuzione delle probabilità delle diverse posizioni degli atomi nello spazio e della simmetria di questa distribuzione.

di fase di seconda specie a differenza dalle transizioni di fase ordinarie dette di prima specie [1]).

Quindi, una transizione di fase di seconda specie è continua nel senso che lo stato del corpo cambia in modo continuo. Sottolineiamo, però, che la simmetria nel punto di transizione cambia, evidentemente, con salti e si può indicare ad ogni istante a quale delle due fasi il corpo si riferisce. Mentre nel punto di transizione di prima specie i corpi si trovano in equilibrio nei due stati diversi, nel punto di transizione di seconda specie gli stati delle due fasi coincidono.

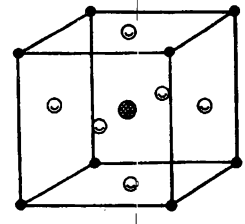

Fig. 60

Oltre ai casi in cui il cambiamento di simmetria del corpo è realizzato mediante uno spostamento degli atomi (come nell'esempio precedente), il cambiamento di simmetria durante la transizione di fase di seconda specie può essere legato al cambiamento dell'*ordine* del cristallo. Come è stato già detto al § 64, il concetto di ordine compare se il numero di nodi del reticolo, in cui possono trovarsi gli atomi di una data sorta, supera il numero di questi atomi. Chiameremo « propri » i punti in cui si trovano gli atomi di una data sorta in un cristallo perfettamente ordinato, a differenza dei punti « impropri » in cui passano parzialmente gli atomi quando il cristallo risulta « disordinato ». Parlando delle transizioni di seconda specie, vedremo che in molti casi, che ci interessano, i nodi propri e impropri sono geometricamente del tutto simili e si distinguono soltanto per il fatto che le probabilità di trovare atomi di una data sorta sono diverse [2]). Se ora queste probabilità nei punti propri ed impropri sono le stesse (ma non sono, evidentemente, uguali a uno), tutti questi nodi sono equivalenti e, di conseguenza, compaiono nuovi elementi di simmetria, vale a dire che la simmetria del reticolo aumenta. Chiameremo *disordinato* un tale cristallo.

Illustriamo quanto detto con un esempio. La lega ben ordinata CuZn ha un reticolo cubico con gli atomi di Zn disposti, per esempio, ai vertici, e con gli atomi di Cu nei centri delle celle cubiche (fig. 61,*a*; il reticolo di Bravais è semplice cubico). Quando l'ordine si rompe (all'aumentare della temperatura), gli atomi di Cu e di Zn cambiano di posto, cioè per tutti i nodi compaiono le pro-

[1]) Le transizioni di fase di seconda specie si chiamano anche *punti di Curie* (soprattutto nei casi in cui sono legate al cambiamento della struttura magnetica del corpo).

[2]) Osserviamo che in questo caso possiamo sempre supporre che la probabilità dell atomo di trovarsi nel proprio nodo sia maggiore di quella di un nodo improprio semplicemente per il fatto che, in caso contrario, si potrebbero chiamare impropri i nodi propri e viceversa.

babilità diverse da zero di avere un atomo dei due tipi. Finché le probabilità di avere un atomo di Cu (o di Zn) ai vertici e nei centri delle celle non sono le stesse (cristallo completamente non ordinato) questi nodi sono non equivalenti e la simmetria primitiva del reticolo è conservata. Ma appena queste probabilità diventano le stesse, tutti i nodi diventano equivalenti e la simmetria del cristallo aumenta: compare un nuovo periodo traslatorio (dal vertice al centro della cella) e il cristallo acquista il reticolo cubico a volume centrato di Bravais (fig. 61,*b*) [1].

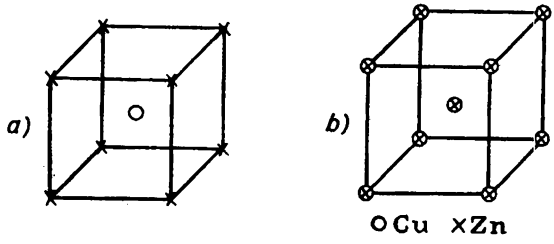

Fig. 61

Abbiamo parlato sopra soltanto di transizioni fra le modificazioni cristalline diverse. Ma le transizioni di fase di seconda specie non devono essere necessariamente legate al cambiamento di simmetria della disposizione degli atomi nel reticolo. Mediante una transizione di seconda specie può essere realizzata anche la mutua trasformazione di due fasi che differiscono per un'altra proprietà di simmetria. Tali sono i punti di Curie delle sostanze ferromagnetiche o antiferromagnetiche; in questo caso si ha a che fare con un cambiamento di simmetria della disposizione dei momenti magnetici elementari nel corpo (e precisamente, con la scomparsa di correnti **j** in esso; vedi la nota alla pag. 450). Il passaggio di un metallo allo stato superconduttore (in assenza di campo magnetico) e il passaggio dell'elio liquido allo stato superfluido sono anche transizioni di fase di seconda specie. In questi due casi lo stato del corpo cambia in modo continuo, ma nel punto di transizione il corpo acquista una proprietà qualitativamente nuova.

Poiché gli stati delle due fasi nel punto di transizione di seconda specie coincidono, è chiaro che la simmetria del corpo nel punto

[1]) In linea di principio, sono possibili dei casi in cui la comparsa dell'ordine non implica un cambiamento di simmetria del cristallo. In questo caso una transizione di fase di seconda specie è impossibile; anche se una transizione da un cristallo ordinato in quello disordinato avvenisse in modo continuo, non vi sarebbe nessun salto di calore specifico (vedi piú avanti) (una transizione di fase di prima specie è possibile, evidentemente, anche in questo caso).

stesso di transizione deve comunque contenere tutti gli elementi di simmetria di entrambe le fasi. Sarà mostrato in seguito che la simmetria nel punto stesso di transizione coincide con la simmetria da un lato di questo punto, cioè con la simmetria di una delle fasi. Quindi, il cambiamento di simmetria del corpo in una transizione di fase di seconda specie gode della seguente proprietà generale molto importante: la simmetria di una fase è piú alta che la simmetria dell'altra [1]). Sottolineiamo che in una transizione di fase di prima specie il cambiamento di simmetria del corpo non è soggetto a nessuna restrizione, e le simmetrie delle due fasi possono non avere niente in comune.

Nella maggioranza dei casi di transizioni di fase di seconda specie la fase piú simmetrica corrisponde alle temperature piú alte, e la fase meno simmetrica alle temperature piú basse. In particolare, una transizione di seconda specie da uno stato ordinato in quello disordinato è accompagnata sempre da un aumento di temperatura. Questa regola, però, non è legge termodinamica e ammette quindi delle eccezioni [2]).

Per brevità, chiameremo piú avanti semplicemente simmetrica la fase piú simmetrica, e asimmetrica quella meno simmetrica.

Per dare una caratteristica quantitativa al cambiamento della struttura del corpo passando per il punto di transizione di fase, si può introdurre la grandezza η (che chiameremo *parametro d'ordine*) definita in modo tale da assumere valori diversi da zero (positivi o negativi) nella fase asimmetrica e da essere nulla nella fase simmetrica. Cosí, nelle transizioni legate allo spostamento degli atomi dalle loro posizioni nella fase simmetrica si può intendere con η la grandezza di questo spostamento. Per le transizioni legate a un cambiamento dell'ordine del cristallo (per esempio, nella lega già citata CuZn) il parametro η può essere definito come

$$\eta = \frac{w_{\mathrm{Cu}} - w_{\mathrm{Zn}}}{w_{\mathrm{Cu}} + w_{\mathrm{Zn}}},$$

dove w_{Cu} e w_{Zn} sono le probabilità di un atomo di Cu o di Zn di trovarsi in un nodo. Per transizioni magnetiche si può intendere con η un momento magnetico macroscopico (riferito all'unità di volume) di un materiale ferromagnetico, o il momento magnetico di un sottoreticolo nel caso di un materiale antiferromagnetico.

---

[1]) Ricordiamo che si dice piú alta quella simmetria che comprende tutti gli elementi (rotazioni, riflessioni e periodi traslatori) della simmetria piú bassa e contiene, inoltre, elementi di simmetria supplementari.

La suddetta condizione è necessaria ma non ancora sufficiente perché sia possibile una transizione di fase di seconda specie; vedremo piú avanti che i cambiamenti di simmetria possibili in una tale transizione sono soggetti ad altre limitazioni.

[2]) Tale è, per esempio, il punto di Curie inferiore del sale di Seignette, sotto il quale il cristallo si riferisce al sistema rombico e sopra a quello monoclino

Sottolineiamo ancora una volta che la simmetria del corpo cambia (aumenta) soltanto all'istante in cui η passa per lo zero; un valore del parametro d'ordine piccolo a piacere ma diverso da zero conduce già a una diminuzione della simmetria. Passando per il punto di transizione di fase di seconda specie η si annulla in modo continuo, senza salto.

L'assenza di salto dello stato nel punto di transizione di fase di seconda specie conduce alla continuità delle funzioni termodinamiche dello stato del corpo (entropia, energia, volume, ecc.) nel passaggio per il punto di transizione. Pertanto la transizione di seconda specie, a differenza delle transizioni di prima specie, non è accompagnata da emanazione o assorbimento di calore. Vedremo però che le derivate delle suddette grandezze termodinamiche (cioè il calore specifico del corpo, il coefficiente di dilatazione termica, la compressibilità, ecc.) subiscono una discontinuità nel punto di transizione di seconda specie.

È da tener conto che dal punto di vista matematico il punto di transizione di fase di seconda specie è un punto singolare delle sue grandezze termodinamiche, in particolare del potenziale termodinamico Φ (il carattere di questa singolarità verrà esplicitato ai §§ 148, 149). Per capire questo fatto, ricordiamo preliminarmente che il punto di transizione di fase di prima specie non ha singolarità: questo è un punto in cui i potenziali termodinamici delle due fasi $\Phi_1(P, T)$ e $\Phi_2(P, T)$ sono identici e ciascuna delle funzioni Φ_1 e Φ_2 da entrambi i lati del punto di transizione corrisponde a uno stato di equilibrio (anche se possibilmente metastabile) del corpo. In una transizione di fase di seconda specie, invece, il potenziale termodinamico di ciascuna fase, dall'altro lato del punto di transizione, non corrisponde in generale a nessuno stato di equilibrio, cioè a nessun minimo di Φ (vedremo al paragrafo prossimo che il potenziale termodinamico della fase simmetrica dall'altro lato del punto di transizione corrisponderebbe persino a un massimo di Φ).

Questa circostanza è legata al fatto che nelle transizioni di fase di seconda specie i fenomeni di surriscaldamento o di congelamento sono impossibili (il che è possibile invece nelle transizioni di fase ordinarie). In questo caso ciascuna delle fasi non può in generale esistere dall'altro lato del punto di transizione (a prescindere, ovviamente, dal tempo in cui si stabilisce la distribuzione di equilibrio degli atomi che può risultare notevole nei cristalli solidi).

PROBLEMA

Sia c la concentrazione di atomi di una delle componenti della soluzione binaria solida, e c_0 la concentrazione di punti « propri » di questi atomi. Se $c \neq c_0$, il cristallo non può essere del tutto ordinato. Supponendo la differen-

za $c - c_0$ piccola e il cristallo quasi del tutto ordinato determinare la concentrazione λ di atomi nei punti « impropri » esprimendola mediante il valore λ_0 che avrebbe (per dati P e T) se fosse $c = c_0$ (*C. Wagner*, *W. Schottky*, 1930).

Soluzione. Considerando sempre gli atomi di una sola componente, introduciamo la concentrazione λ di atomi nei punti impropri e la concentrazione λ' nei punti propri in cui non si trova il proprio atomo (le concentrazioni sono determinate dal rapporto del numero totale di tutti gli atomi nel cristallo). È evidente che

$$c - c_0 = \lambda - \lambda'. \tag{1}$$

Considereremo tutto il cristallo come « soluzione » di atomi in punti impropri e di nodi in cui non si trova il proprio atomo; le particelle che si trovano nei punti propri fungono da « solvente ». Si può considerare il passaggio degli atomi dai punti impropri in quelli propri come « reazione chimica » fra i « soluti » (con piccole concentrazioni λ e λ') accompagnata dalla formazione di un « solvente » (con concentrazione ≈ 1). Applicando a questa « reazione » la legge dell'azione delle masse, otteniamo $\lambda\lambda' = K$, dove K dipende soltanto da P e T. Per $c = c_0$ deve essere $\lambda = \lambda' \equiv \lambda_0$; pertanto $K = \lambda_0^2$, cosicché

$$\lambda\lambda' = \lambda_0^2. \tag{2}$$

Ricaviamo dalle (1) e (2) le concentrazioni richieste

$$\lambda = \frac{1}{2}\left[(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}\right],$$

$$\lambda' = \frac{1}{2}\left[-(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}\right].$$

§ 143. *Salto di calore specifico*

La teoria quantitativa delle transizioni di fase di seconda specie parte dallo studio delle grandezze termodinamiche del corpo per deviazioni date dallo stato di simmetria (cioè per valori dati del parametro d'ordine η); cosí, il potenziale termodinamico del corpo si presenta come funzione di P, T e η. In questo caso, bisogna evidentemente tener conto che nella funzione $\Phi(P, T, \eta)$ la variabile η è diversa, in un certo senso, dalle variabili P e T; mentre la pressione e la temperatura possono essere assegnate arbitrarie, il valore realmente realizzato di η deve essere determinato di per sé dalla condizione di equilibrio termico, cioè dalla condizione di minimo di Φ (per P e T date).

La continuità della variazione dello stato in una transizione di fase di seconda specie si traduce matematicamente nel fatto che nell'intorno del punto di transizione la grandezza η assume valori piccoli a piacere. Considerando l'intorno del punto di transizione, sviluppiamo $\Phi(P, T, \eta)$ in serie di potenze di η

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \ldots, \tag{143,1}$$

dove i coefficienti α, A, B, C, . . . sono funzioni di P e T.

È da sottolineare, però, che Φ scritta nella forma dello sviluppo regolare (143,1) non tiene conto del già menzionato fatto che il punto

di transizione è un punto singolare per il potenziale termodinamico; lo stesso si riferisce allo sviluppo ulteriore dei coefficienti nella (143,1) in serie di potenze della temperatura. Questo paragrafo e i §§ 144-146 sono dedicati all'esposizione della teoria basata sulla supposizione che la presenza della singolarità non influisca sui termini dello sviluppo [1]); il problema delle condizioni di ammissibilità sarà studiato nel § 146.

Si può mostrare (vedi il paragrafo seguente) che se gli stati con $\eta = 0$ e $\eta \neq 0$ si distinguono per la loro simmetria (cosa che supponiamo), il termine del primo ordine nello sviluppo (143,1) si annulla identicamente: $\alpha \equiv 0$. Per quanto riguarda il coefficiente A (P, T) nel termine del primo ordine, è facile vedere che esso deve annullarsi nel punto stesso di transizione. Infatti, nella fase simmetrica al minimo di Φ deve corrispondere il valore $\eta = 0$; è evidente a tale scopo che si abbia $A > 0$. Viceversa, dall'altro lato del punto di transizione, nella fase asimmetrica, allo stato stabile (cioè al minimo di Φ) devono corrispondere valori di η diversi da zero; questo è possibile soltanto per $A < 0$ (nella fig. 62 è rappresentata la forma della funzione Φ (η) per $A < 0$ e $A > 0$). Essendo positivo da un lato del punto di transizione e negativo dall'altro A deve, quindi, annullarsi nel punto stesso: A_c $(P, T) = 0$.

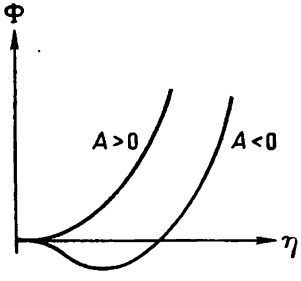

Fig. 62

Ma perché il punto di transizione stesso sia uno stato stabile, cioè perché in esso Φ come funzione di η abbia un minimo (per $\eta = 0$), è necessario che in questo punto si annulli anche il termine del terzo ordine, e il termine del quarto ordine sia positivo. Si deve quindi avere

$$A_c\,(P, T) = 0,\ C_c\,(P, T) = 0,\ B_c\,(P, T) > 0 \qquad (143,2)$$

(l'indice c distingue il punto di transizione). Essendo positivo nel punto di transizione stesso il coefficiente B, ovviamente, è positivo anche nel suo intorno.

Sono possibili due casi. Il termine del terzo ordine può essere identicamente uguale a zero in virtú delle proprietà di simmetria del corpo: $C\,(P, T) \equiv 0$. Allora per il punto di transizione resta la sola condizione $A\,(P, T) = 0$ che definisce P e T come funzione

---

[1]) Questa teoria appartiene a *L. D. Landau* (1937). Egli ha scoperto originariamente il legame esistente fra le transizioni di fase di seconda specie e il cambiamento di simmetria del corpo.

l'una dell'altra. Esiste quindi (nel piano P, T) tutta una linea di punti di transizione di fase di seconda specie [1]).

Se invece C non si annulla identicamente, i punti di transizione sono determinati a partire da due equazioni: $A(P, T) = 0$, $C(P, T) = 0$. In questo caso, i punti di transizione di fase continua possono essere soltanto punti isolati [2]).

È evidente che maggiore interesse presenta il caso in cui esiste tutta una linea di punti di transizioni continue, e nel seguito intenderemo con transizioni di fase di seconda specie soltanto questo caso. Ne fanno parte, in particolare, le transizioni legate alla comparsa o scomparsa della struttura magnetica. Questa circostanza è conseguenza della simmetria rispetto a un cambiamento del segno del tempo. Il potenziale termodinamico del corpo non può cambiare in questa trasformazione, mentre il momento magnetico (che funge qui da parametro dell'ordine) cambia di segno. È evidente quindi che in questi casi lo sviluppo di Φ non contiene in generale nessun termine dispari.

Riterremo quindi che $C \equiv 0$, cosicché lo sviluppo del potenziale termodinamico ha la forma

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4. \qquad (143,3)$$

Qui $B > 0$, e il coefficiente A è positivo nella fase simmetrica e negativo in quella asimmetrica; i punti di transizione sono determinati dall'equazione $A(P, T) = 0$.

Nella teoria in esposizione si suppone che la funzione $A(P, T)$ non abbia singolarità nel punto di transizione, cosicché nell'intorno di esso la si può sviluppare in serie di potenze della « distanza » da questo punto

$$A(P, T) = a(P)(T - T_c), \qquad (143,4)$$

dove $T_c = T_c(P)$ è la temperatura della transizione. Quanto al coefficiente $B(P, T)$, si può sostituirlo con $B(P) = B(P, T_c)$. Lo sviluppo del potenziale termodinamico assume quindi la forma

$$\Phi(P, T) = \Phi_0(P, T) + a(P)(T - T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4, \qquad (143,5)$$

dove $B(P) > 0$.

La dipendenza di η dalla temperatura nell'intorno del punto di transizione nella fase asimmetrica è determinata dalla condizione di minimo di Φ come funzione di η. Eguagliando a zero la derivata

---

[1]) Questa condizione, però, necessita di un'esplicitazione; vedi la nota alla pag. 509.

[2]) Si può mostrare che il termine del terzo ordine nello sviluppo esiste in ogni caso per la transizione tra un liquido isotropo e un cristallo solido. Vedi *L. D. Landau*, ŽETF 7, 627 (1937) (Opere scelte, articolo 29, Pergamon Press, 1965).

$\partial\Phi/\partial\eta$, otteniamo $\eta\,(A + 2B\eta^2) = 0$ da cui

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B}(T_c - T) \tag{143,6}$$

(la radice $\eta = 0$ corrisponde alla fase simmetrica; per $A < 0$ non si ha un minimo, ma un massimo di Φ). È da notare che la disposizione delle due fasi secondo la scala di temperature dipende dal segno di a: per $a > 0$ alla fase asimmetrica corrispondono le temperature $T < T_c$, e per $a < 0$ le temperature $T > T_c$[1]).

Trascurando le potenze piú elevate di η, troviamo l'entropia

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2$$

(il termine contenente la derivata di η rispetto alla temperatura scompare in quanto $\partial\Phi/\partial\eta = 0$). Nella fase simmetrica $\eta = 0$ e $S = S_0$; nella fase asimmetrica si ha invece

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c). \tag{143,7}$$

Nel punto di transizione stesso questa espressione si riduce a S_0, cosicché l'entropia resta, come doveva essere, continua.

Infine, determiniamo il calore specifico $C_p = T\,(\partial S/\partial T)_P$ delle due fasi nel punto di transizione. Derivando la (143,7), abbiamo per la fase asimmetrica

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2B}. \tag{143,8}$$

Per la fase simmetrica abbiamo $S = S_0$, e pertanto $C_p = C_{p0}$. Quindi, nel punto di transizione di fase di seconda specie il calore specifico subisce un salto. Siccome $B > 0$, si ha nel punto di transizione $C_p > C_{p0}$, cioè il calore specifico aumenta passando dalla fase simmetrica in quella asimmetrica (a prescindere dalla loro disposizione secondo la scala di temperature).

Oltre a C_p, anche le altre grandezze, C_v, il coefficiente di dilatazione termica, la compressibilità, ecc., fanno salti. È facile esprimere questi salti di tutte le grandezze gli uni mediante gli altri. Partiamo dal fatto che il volume e l'entropia nel punto di transizione sono continui, cioè che i loro salti ΔV e ΔS sono nulli:

$$\Delta V = 0, \quad \Delta S = 0.$$

Deriviamo queste uguaglianze rispetto alla temperatura lungo la curva dei punti di transizione, considerando cioè la pressione come

---

[1]) Per fissare le idee, supporremo dappertutto che la fase simmetrica sia disposta per $T > T_c$, come questo avviene nella maggioranza dei casi, e riterremo, quindi, $a > 0$.

funzione della temperatura data da questa curva. Abbiamo

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+\frac{dP}{dT}\,\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=0, \tag{143,9}$$

$$\frac{\Delta C_p}{T}-\frac{dP}{dT}\,\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=0 \tag{143,10}$$

(poiché $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$). Queste due uguaglianze legano i salti nel punto di transizione di fase di seconda specie del calore specifico C_p, del coefficiente di dilatazione termica e della compressibilità (*W. Keesom*, *P. Ehrenfest*, 1933).

Derivando lungo la curva dei punti di transizione le uguaglianze $\Delta S = 0$ e $\Delta P = 0$ (è ovvio che la pressione non cambia nella transizione), ma prendendo come variabili indipendenti la temperatura e il volume, otteniamo

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V+\frac{dV}{dT}\,\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0, \tag{143,11}$$

$$\frac{\Delta C_v}{T}+\frac{dV}{dT}\,\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=0. \tag{143,12}$$

È da notare che

$$\Delta C_p=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)^2\Delta\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{143,13}$$

$$\Delta C_v=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^2\Delta\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T^{-1}, \tag{143,14}$$

cosicché i salti del calore specifico e della compressibilità sono dello stesso segno. Tenendo conto di quanto detto sopra del salto del calore specifico, ne segue che la compressibilità decresce discontinuamente in una transizione dalla fase asimmetrica a quella simmetrica.

Per concludere questo paragrafo, ritorniamo a soffermarci sul significato della funzione $\Phi\ (P,\ T,\ \eta)$.

In generale, l'introduzione formale di questa funzione per valori arbitrari di η non richiede di per sé che esistano realmente stati macroscopici (cioè stati di equilibrio incompleto) corrispondenti a questi valori. Sottolineiamo, però, che nell'intorno del punto di transizione di fase di seconda specie tali stati, di fatto, esistono. Infatti, nell'avvicinarsi al punto di transizione il minimo di Φ come funzione di η diventa sempre piú declive. Questo significa che la « forza di ritorno » tendente a ridurre il corpo a uno stato con valore di equilibrio di η diventa sempre piú debole, cosicché il tempo di rilassamento per stabilire un equilibrio in base al parametro d'ordine cresce indefinitamente (e diventa comunque grande rispetto al tempo necessario perché si stabilisca la pressione costante lungo il corpo).

PROBLEMA

Determinare il legame fra i salti del calore specifico e del calore di dissoluzione per una transizione di fase di seconda specie in una soluzione (*I. M. Lifšits*, 1950).

Soluzione. Il calore di dissoluzione riferito a una molecola del soluto è definito come

$$q=\frac{\partial W}{\partial n}-w_0',$$

dove W è la funzione termica della soluzione, e w_0' la funzione termica di una particella della sostanza pura da dissolvere. Poiché w_0' non ha niente a che vedere con la transizione di fase nella soluzione, per il salto di q abbiamo

$$\Delta q=\Delta\frac{\partial W}{\partial n}=\Delta\frac{\partial}{\partial n}\left(\Phi-T\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)=-T\Delta\frac{\partial^2\Phi}{\partial n\,\partial T}$$

(abbiamo tenuto conto qui che il potenziale chimico $\mu'=\partial\Phi/\partial n$ è continuo nella transizione). D'altra parte, derivando l'equazione $\Delta\ (\partial\Phi/\partial T)=0$ (continuità dell'entropia) lungo la curva che determina la relazione fra la temperatura della transizione e la concentrazione c (a pressione costante), troviamo

$$\frac{dT_0}{dc}\Delta\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}+N\Delta\frac{\partial^2\Phi}{\partial n\,\partial T}=0.$$

Di qui la relazione richiesta è

$$N\,\Delta q=\frac{dT_0}{dc}\Delta C_p.$$

È da notare che nel dedurre questa relazione non abbiamo fatto nessuna ipotesi circa il grado di concentrazione della soluzione.

§ 144. *Influenza di un campo esterno sulla transizione di fase*

Vediamo ora come cambiano le proprietà della transizione di fase se sul corpo è sovrapposto un campo esterno la cui azione dipende dal parametro η. Senza precisare la natura fisica di questo campo, formuliamo le ipotesi generali inerenti al suo carattere. Queste ipotesi si riducono all'affermazione che la sovrapposizione di un tale campo è descritta dalla comparsa nell'operatore di Hamilton del corpo di un operatore di perturbazione della forma

$$\hat{H}_h=-\hat{\eta}hV, \qquad (144,1)$$

lineare rispetto all'« intensità » del campo h e all'operatore $\hat{\eta}$ della grandezza η; V è il volume del corpo [1]).

[1]) Cosí, per un mezzo ferromagnetico (nell'intorno del suo punto di Curie, cioè punto di transizione alla fase paramagnetica) il parametro η è un momento magnetico macroscopico (riferito all'unità di volume) e il campo h un campo magnetico; per un ferroelettrico il parametro η è un momento di dipolo elettrico dell'unità di volume del corpo, e h un campo elettrico. In altri casi il campo h può anche non avere un significato fisico diretto, ma la sua introduzione formale aiuta ad esplicitare le proprietà della transizione di fase.

Se il potenziale termodinamico è determinato come funzione di P, T e h, il valore medio (di equilibrio) di η è dato dalla formula

$$\bar{\eta}V = -\frac{\partial\Phi(P, T, h)}{\partial h} \tag{144,2}$$

(in accordo con il teorema della derivazione rispetto a un parametro; cfr. le (11,4), (15,11)).

Perché questa relazione sia verificata nella teoria di Landau, occorre aggiungere allo sviluppo (143,5) un termine della forma $-\eta hV$:

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + at\eta^2 + B\eta^4 - \eta hV, \tag{144,3}$$

dove abbiamo posto $t = T - T_c(P)$[1]).

È da notare anzitutto che la presenza di un campo per quanto debole, fa sí che il parametro η diventa diverso da zero in tutto il dominio delle temperature. In altre parole, il campo diminuisce la simmetria della fase piú simmetrica, cosicché la differenza fra ambedue le fasi scompare. Corrispondentemente scompare anche il punto discreto di transizione di fase; la transizione è « smussata ». In particolare, al posto di un salto brusco di calore specifico compare un'anomalia estesa a un determinato intervallo di temperature. L'ordine di grandezza di questo intervallo si può determinare partendo dalla condizione $\eta hV \sim at\eta^2$; prendendo η dalla (143,6), di qui troviamo

$$t \sim h^{2/3}\frac{B^{1/3}V^{2/3}}{a}.$$

Per uno studio quantitativo della transizione, scriviamo la condizione di equilibrio $(\partial\Phi/\partial\eta)_{T,h} = 0$[2])

$$2at\eta + 4B\eta^3 = hV. \tag{144,4}$$

La dipendenza di η dal campo h ha un carattere diverso a seconda che le temperature siano superiori o inferiori a T_c[3])).

Per $t > 0$ il primo membro dell'equazione (144,4) è una funzione monotonamente crescente di η (fig. 63,a). Pertanto l'equazione ha per ogni dato valore di h una sola radice (reale) che si annulla

---

[1]) Nella teoria di Landau il valore di equilibrio $\eta(P, T)$ è determinato dalla minimizzazione di questo sviluppo, cioè dalla condizione $\partial\Phi(P, T, \eta)/\partial\eta = 0$. È ovvio che in questo caso la relazione (144,2) è soddisfatta:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial h} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_\eta + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_h\frac{\partial\eta}{\partial h} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_\eta = -V\eta.$$

[2]) Le transizioni sono considerate dappertutto a una data pressione; l'indice P esprimente la costanza della pressione nella derivazione si omette, per brevità.

[3]) Ricordiamo che abbiamo convenuto di ritenere $a > 0$, cosicché alla fase simmetrica ($\eta = 0$ per $h = 0$) corrispondono le temperature $t > 0$ ($T > T_c$).

per $h = 0$. La funzione $\eta(h)$ è monodroma e il segno di η coincide con il segno di h (fig. 64,*a*).

Se invece $t < 0$, il primo membro dell'equazione (144,4) non è piú funzione monotona di η (fig. 63,*b*) e, come risultato, in un determinato intervallo di valori di h l'eqazione ha tre radici reali

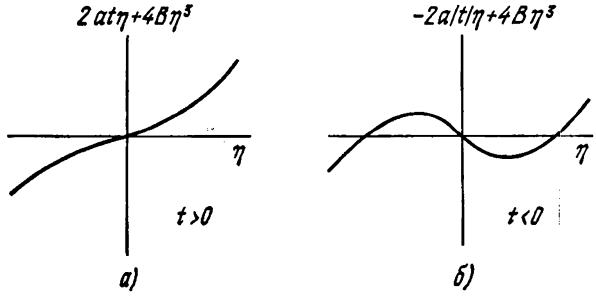

Fig. 63

distinte, cosicché la funzione $\eta(h)$ diventa non monodroma, come si vede nella fig. 64,*b*. I confini di questo intervallo sono, evidentemente, determinati dalla condizione

$$\frac{\partial}{\partial\eta}(2at\eta + 4B\eta^3) = 2at + 12B\eta^2 = 0$$

e dati dalle disuguaglianze $-h_t < h < h_t$, dove

$$h_t = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}. \qquad (144,5)$$

Tuttavia è facile vedere che tutta la porzione della curva BB', in cui $(\partial\eta/\partial h)_T < 0$, corrisponde a degli stati termodinamicamente instabili. Infatti, derivando l'equazione (144,4) rispetto a h, troviamo

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{T,h} = V; \qquad (144,6)$$

da cui si vede che $(\partial^2\Phi/\partial\eta^2)_{T,h} < 0$ per $(\partial\eta/\partial h)_T < 0$, vale a dire che Φ ha qui un massimo anziché un minimo.

Sulle porzioni AB e $A'B'$ il potenziale termodinamico ha un minimo, ma la grandezza di questo minimo supera i minimi corrispondenti alle porzioni $A'D'$ e AD; è facile convincersene con un calcolo diretto, ma il risultato è evidente anche a priori: poiché il campo h entra in Φ nella forma del termine $-\eta hV$, è piú vantaggioso termodinamicamente che il segno di η coincida con quello di h. In altre parole, le porzioni AB e $A'B'$ corrispondono a stati metastabili del corpo. Quindi, l'andamento del vero e proprio equi-

librio della funzione η (h) è dato dalla curva continua $DAA'D'$ nella fig. 64,b, tutti i punti della quale corrispondono agli stati termodinamicamente stabili. Se per una data temperatura $t < 0$ facciamo variare il campo, nel passare per il valore $h = 0$ compare

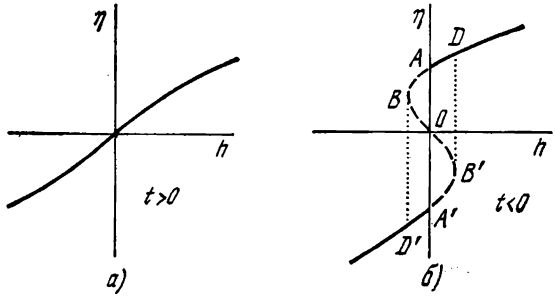

Fig. 64

una transizione di fase di prima specie: in questo punto si trovano in mutuo equilibrio le fasi di segno contrario $\eta = \pm(a \mid t \mid /2B)^{1/2}$.

Definiamo la suscettività del corpo come derivata

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta}{\partial h}\right)_{T;\, h \to 0}. \qquad (144,7)$$

Derivando l'uguaglianza (144,4), troviamo

$$\frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{V}{2at + 12B\eta^2}$$

e, sostituendovi (per $h \to 0$) $\eta^2 = 0$ per $t > 0$ o $\eta^2 = -at/2B$ per $t < 0$, otteniamo

$$\chi = \frac{V}{2at} \text{ per } t > 0, \quad \chi = \frac{V}{-4at} \text{ per } t < 0. \qquad (144,8)$$

χ diventa infinita per $t \to 0$, come naturale conseguenza del fatto già menzionato (alla fine del paragrafo precedente) che avvicinandosi al punto di transizione il minimo della funzione Φ (η) diventa sempre piú declive; in virtú di questa pendenza, già una piccola perturbazione cambia notevolmente il valore di equilibrio di η.

La grandezza

$$h_t \sim \frac{(a \mid t \mid)^{3/2}}{VB^{1/2}}$$

dà un valore del campo per cui il parametro indotto dal campo $\eta_{\text{ind}} \sim \chi h$ diventa dello stesso ordine di grandezza che il valore spontaneo (senza campo) $\eta_{\text{spon}} \sim (a \mid t \mid /B)^{1/2}$. I campi $h \ll h_t$ sono « deboli » nel senso che, nella prima approssimazione, non incidono

sulle grandezze termodinamiche del corpo. I campi $h \gg h_t$ costituiscono un dominio di campi « forti » in cui i valori delle grandezze termodinamiche, nella prima approssimazione, sono determinati dal campo; è evidente che per $t = 0$ ogni campo è forte in questo senso.

Nel dominio di campi forti il parametro d'ordine è

$$\eta = \left(\frac{hV}{4B}\right)^{1/3}. \tag{144,9}$$

È facile anche provare che in questo limite il calore specifico C_p risulta indipendente dalla grandezza del campo.

§ 145. *Cambiamento di simmetria per una transizione di fase di seconda specie*

Nella teoria esposta nei paragrafi precedenti abbiamo considerato una transizione di fase di seconda specie con un determinato cambiamento di simmetria del corpo supponendo preventivamente possibile questa transizione. Tuttavia questa teoria non permette di sapere se il cambiamento di simmetria considerato possa realmente avvenire in seguito a una transizione di fase di seconda specie. Diamo in questo paragrafo un'altra teoria che parte da un'impostazione diversa del problema: si dà una determinata simmetria del corpo nel punto di transizione stesso e si chiede di esplicitare quale può essere la simmetria dai due lati di questo punto.

Per fissare le idee, parleremo di transizioni di fase legate a un cambiamento di struttura del reticolo cristallino, cioè a un cambiamento di simmetria di disposizione degli atomi nel reticolo. Sia $\rho(x, y, z)$ la funzione di densità (introdotta nel § 128) che determina la distribuzione delle probabilità delle diverse posizioni degli atomi nel cristallo. La simmetria di un reticolo cristallino è l'insieme (gruppo) di trasformazioni di coordinate tali che lasciano invariante la funzione $\rho(x, y, z)$. È ovvio che supponiamo qui la simmetria del reticolo completa che comprende sia rotazioni e riflessioni che un insieme infinito (discreto) di tutte le traslazioni possibili; in altre parole, si tratta di uno dei 230 gruppi spaziali.

Sia G_0 il gruppo di simmetria del cristallo nel punto di transizione. Come è noto dalla teoria dei gruppi, si può rappresentare una funzione arbitraria $\rho(x, y, z)$ in forma di combinazione lineare di alcune funzioni $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ aventi la proprietà di trasformarsi mutuamente per tutte le trasformazioni del gruppo in esame. Nel caso generale il numero di queste funzioni è uguale al numero di elementi del gruppo, ma per una data simmetria della funzione sviluppata ρ il numero di funzioni φ_i può anche essere minore.

Tenendo conto di questa circostanza, scriviamo la funzione di densità del cristallo $\rho(x, y, z)$ nella forma della somma

$$\rho = \sum_i \eta_i \varphi_i,$$

dove le funzioni φ_i si trasformano mutuamente le une nelle altre per tutte le trasformazioni del gruppo G_0. Le matrici di queste trasformazioni realizzano una determinata rappresentazione del gruppo G_0. La scelta delle funzioni φ_i è non univoca; al loro posto si possono, evidentemente, prendere loro combinazioni lineari qualsiasi. Come è noto, è sempre possibile prendere le funzioni φ_i tali che esse si decompongano in insiemi contenenti, per quanto possibile, un numero piccolo di funzioni, e le funzioni che entrano in ciascuno di questi insiemi si trasformano soltanto le une nelle altre per tutte le trasformazioni del gruppo G_0. Le matrici di trasformazioni delle funzioni, che entrano in questi insiemi, sono rappresentazioni irriducibili del gruppo G_0, mentre le funzioni stesse sono la base di queste rappresentazioni. Possiamo quindi scrivere

$$\rho = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \tag{145,1}$$

dove n è il numero di ordine della rappresentazione irriducibile, e i il numero di ordine della funzione nella sua base. In seguito riterremo le funzioni $\varphi_i^{(n)}$ normalizzate in un determinato modo.

Fra le funzioni $\varphi_i^{(n)}$ esiste sempre una funzione che di per sé è invariante rispetto a tutte le trasformazioni del gruppo G_0 (essa realizza la rappresentazione unitaria del gruppo). In altre parole, questa funzione (che indichiamo con ρ_0) gode della simmetria G_0. Indicando la parte restante di ρ con $\delta\rho$, possiamo scrivere

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho, \quad \delta\rho = \sum_n{}' \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \tag{145,2}$$

dove ora dalla somma è esclusa la rappresentazione unitaria (questo fatto è indicato con l'apice nel segno di somma). La funzione $\delta\rho$ gode di simmetria inferiore alla simmetria G_0, poiché anche se $\delta\rho$ resta invariante rispetto ad alcune trasformazioni di questo gruppo, non lo è per tutte. Osserviamo che la simmetria G della funzione ρ (coincidente, evidentemente, con la simmetria di $\delta\rho$) è supposta sin dall'inizio inferiore alla simmetria G_0; in caso contrario, tutta la somma (145,1) avrebbe in tutto un solo termine: la funzione stessa ρ che realizza la rappresentazione unitaria[1]).

Poiché la grandezza fisica $\delta\rho$ è reale e deve restare tale per tutte le trasformazioni, è chiaro che parlando delle rappresentazioni irri-

[1]) Per transizioni magnetiche al posto della densità $\rho(x, y, z)$ bisognerebbe considerare la densità di correnti $\mathbf{j}(x, y, z)$ nel corpo. Nella fase paramagnetica $\mathbf{j} = 0$, e dall'altra parte del punto di transizione $\delta\mathbf{j} = \mathbf{j}$ è piccolo.

ducibili dobbiamo intendere le rappresentazioni fisicamente irriducibili della funzione di base che possono essere scelte reali (§ 135); ciò premesso, le funzioni $\varphi_i^{(n)}$ sono supposte reali.

Il potenziale termodinamico Φ del cristallo con la funzione di densità ρ dalla (145,2) è la funzione della temperatura, della pressione e dei coefficienti $\eta_i^{(n)}$ (e dipende, ovviamente, dalla forma concreta delle funzioni stesse $\varphi_i^{(n)}$). I valori di $\eta_i^{(n)}$ realmente realizzati come funzioni di P e T sono determinati termodinamicamente a partire dalle condizioni di equilibrio, cioè dalle condizioni di minimo di Φ. È determinata cosí anche la simmetria G del cristallo, poiché è evidente che la simmetria della funzione (145,2) con le funzioni $\varphi_i^{(n)}$, le cui leggi di trasformazione sono note, è determinata dai valori dei coefficienti nella combinazione lineare degli ultimi.

Affinché nel punto di transizione stesso il cristallo abbia la simmetria G_0 è necessario che in questo punto si annullino tutte le grandezze $\eta_i^{(n)}$, cioè che sia $\delta\rho = 0$, $\rho = \rho_0$. Poiché il cambiamento del cristallo in seguito a una transizione di fase di seconda specie è continuo, $\delta\rho$ deve annullarsi nel punto di transizione in modo continuo e non con un salto, cioè i coefficienti $\eta_i^{(n)}$ devono annullarsi assumendo nell'intorno del punto di transizione valori infinitesimi. Ciò premesso, sviluppiamo il potenziale $\Phi(P, T, \eta_i^{(n)})$ nell'intorno del punto di transizione in serie di potenze di $\eta_i^{(n)}$.

Osserviamo preliminarmente che, poiché nelle trasformazioni del gruppo G_0 le funzioni $\varphi_i^{(n)}$ si trasformano mutuamente le une nelle altre (nella base di ciascuna rappresentazione irriducibile), si possono rappresentare queste trasformazioni in modo tale come se si trasformassero (secondo la stessa legge) non le funzioni $\varphi_i^{(n)}$ bensí i coefficienti $\eta_i^{(n)}$. Inoltre, in quanto il potenziale termodinamico del corpo non può, evidentemente, dipendere dalla scelta di un sistema di coordinate, esso deve essere invariante rispetto a qualsiasi trasformazione del sistema delle coordinate, in particolare, rispetto alle trasformazioni del gruppo G_0. Pertanto lo sviluppo di Φ in serie di potenze di $\eta_i^{(n)}$ deve contenere in ogni termine soltanto una combinazione invariante delle grandezze $\eta_i^{(n)}$ della potenza corrispondente.

Non si può formare un invariante lineare di grandezze che si trasformano secondo una rappresentazione irriducibile (non unitaria) del gruppo[1]). Esiste un solo invariante del secondo ordine per ogni rappresentazione che è una forma quadratica positiva di $\eta_i^{(n)}$, riducibile sempre a una somma di quadrati.

Quindi, la forma iniziale dello sviluppo di Φ è

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_n{}' A^{(n)} \sum_i \eta_i^{(n)2}, \tag{145,3}$$

dove $A^{(n)}$ sono funzioni di P e T.

[1]) Se ciò avvenisse significherebbe che la data rappresentazione contiene una rappresentazione unitaria, vale a dire che essa è riducibile.

Nel punto di transizione il cristallo deve avere la simmetria G_0, vale a dire che all'equilibrio devono corrispondere i valori delle grandezze $\eta_i^{(n)} = 0$. È evidente che Φ può avere un minimo per tutti gli $\eta_i^{(n)} = 0$ soltanto nel caso in cui tutte le $A^{(n)}$ sono non negative.

Se nel punto di transizione tutte le $A^{(n)}$ fossero positive, sarebbero positive anche nell'intorno del punto di transizione, cioè si avrebbe sempre $\eta_i^{(n)} = 0$ e non si verificherebbe in generale nessun cambiamento di simmetria. Perché compaiano i valori di $\eta_i^{(n)}$ diversi da zero, è necessario che uno dei coefficienti $A^{(n)}$ cambi di segno; quindi, nel punto di transizione questo coefficiente deve annullarsi[1]). (Due coefficienti $A^{(n)}$ possono annullarsi contemporaneamente soltanto in un punto isolato nel piano P, T. Un tale punto è l'intersezione di piú curve di transizione di seconda specie.)

Quindi, da un lato del punto di transizione tutti gli $A^{(n)}$ sono positivi, e dall'altro lato uno di questi coefficienti è negativo. Di conseguenza, da un lato del punto di transizione tutti gli $\eta_i^{(n)}$ sono sempre nulli, e dall'altro lato compaiono alcuni $\eta_i^{(n)}$ diversi da zero. In altre parole, possiamo concludere che da un lato del punto di transizione il cristallo gode della simmetria piú alta G_0 che si conserva anche nel punto di transizione, e dall'altro lato del punto di transizione la simmetria diminuisce, cosicché il gruppo G è un sottogruppo del gruppo G_0.

Quando uno degli $A^{(n)}$ cambia di segno, compaiono degli $\eta_i^{(n)}$ diversi da zero che si riferiscono all'n-esima rappresentazione corrispondente. Il cristallo con la simmetria G_0 si trasforma quindi in cristallo con densità $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, dove

$$\delta\rho = \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)} \tag{145,4}$$

---

[1]) A rigore, questa condizione deve essere formulata piú esattamente nel seguente modo. I coefficienti $A^{(n)}$ dipendono, ovviamente, dall'andamento delle funzioni $\varphi_i^{(n)}$, sono loro espressioni funzionali quadratiche, dipendenti da P e T come da parametri. Da un lato del punto di transizione tutte queste espressioni funzionali $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\}$ sono essenzialmente positive. Il punto di transizione sarà determinato come un punto in cui (con una graduale variazione di P o di T) uno degli $A^{(n)}$ può annullarsi:

$$A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\} \geqslant 0.$$

All'uguaglianza a zero corrisponde un insieme ben determinato di funzioni $\varphi_i^{(n)}$ che, in linea di principio, possono essere definite risolvendo il problema variazionale corrispondente. Queste sono le funzioni $\varphi_i^{(n)}$ che determinano il cambiamento $\delta\rho$ verificatosi nel punto di transizione. Sostituendo queste funzioni in $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\}$, otteniamo semplicemente la funzione $A^{(n)}(P, T)$ per la quale la condizione $A^{(n)}(P, T) = 0$ è soddisfatta nel punto di transizione. Dopo di che le funzioni $\varphi_i^{(n)}$ si possono già considerare assegnate, cosa che si suppone dappertutto piú avanti (se si tenesse conto della variazione di $\varphi_i^{(n)}$ in funzione di P e T, si avrebbero termini correttivi di ordine piú elevato di quello che qui ci interessa).

è la combinazione lineare di funzioni di base di una sola rappresentazione irriducibile (qualsiasi ma non unitaria) del gruppo G_0. In accordo con questo, ometteremo piú avanti l'indice n che dà il numero della rappresentazione, intendendo sempre quella che compare esattamente nella transizione in esame.

Introduciamo le notazioni

$$\eta^2 = \sum_i \eta_i^2, \quad \eta_i = \eta\gamma_i \tag{145,5}$$

(cosicché $\sum_i \gamma_i^2 = 1$) e scriviamo lo sviluppo di Φ nella forma

$$\Phi = \Phi_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_\alpha C_\alpha(P, T) f_\alpha^{(3)}(\gamma_i) + \\ + \eta^4 \sum_\alpha B_\alpha(P, T) f_\alpha^{(4)}(\gamma_i) + \ldots, \tag{145,6}$$

dove $f_\alpha^{(3)}$, $f_\alpha^{(4)}$,. . . sono gli invarianti del terzo, quarto, ecc. ordine, composti delle grandezze γ_i; le somme su α contengono tanti termini quanti invarianti indipendenti dell'ordine corrispondente si possono comporre a partire dai γ_i. In questo sviluppo del potenziale termodinamico il coefficiente A deve annullarsi nel punto di transizione. Affinché il punto di transizione sia uno stato stabile (cioè che Φ abbia un minimo in questo punto per $\eta_i = 0$) è necessario che i termini del terzo ordine si annullino e i termini del quarto ordine siano essenzialmente positivi. Come è stato detto nel paragrafo 143, la curva (nel piano P, T) di transizioni di fase di seconda specie può esistere soltanto se i termini del terzo ordine sono identicamente nulli nello sviluppo di Φ. Si può ora formulare questa condizione come l'impossibilità di comporre invarianti del terzo ordine a partire dalle grandezze η_i che si trasformano in base a una data rappresentazione irriducibile del gruppo G_0[1]).

Supponendo soddisfatta questa condizione, scriviamo lo sviluppo a meno dei termini del quarto ordine nella forma

$$\Phi = \Phi_0 + A(P, T)\eta^2 + \eta^4 \sum_\alpha B_\alpha(P, T) f_\alpha^{(4)}(\gamma_i). \tag{145,7}$$

Poiché il termine del secondo ordine non contiene γ_i, queste grandezze si determinano semplicemente a partire dalla condizione di minimo

---

[1]) Nel linguaggio della teoria delle rappresentazioni questo vuol dire che il cosiddetto cubo simmetrico $[\Gamma^3]$ della data rappresentazione Γ non deve comprendere una rappresentazione unitaria. Per le rappresentazioni irriducibili (nel senso letterale) dei gruppi spaziali può esistere non piú di un invariante del terzo ordine (per la dimostrazione di questa asserzione vedi *M. S. Šur*, ŽETF 51, 1260 (1966)). Unificando invece due rappresentazioni in una sola fisicamente irriducibile, possono comparire due invarianti del terzo ordine.

dei termini del quarto ordine, cioè del coefficiente di η^4 nella (145,7)[1]. Indicando il corrispondente minimo di questo coefficiente semplicemente con $B(P, T)$ (che deve essere positivo in accordo con quanto detto sopra), torniamo allo sviluppo di Φ nella forma (143,3), e la grandezza η sarà determinata dalla condizione di minimo di Φ come funzione soltanto di η, cosí come è stato fatto nel paragrafo precedente. I valori delle grandezze γ_i cosí ottenuti determinano la simmetria della funzione

$$\delta\rho = \eta \sum_i \gamma_i \varphi_i, \tag{145,8}$$

cioè la simmetria G del cristallo comparso in seguito a una transizione di seconda specie dal cristallo con la simmetria G_0[2]).

L'insieme di grandezze η_i funge nel formalismo esposto da parametro d'ordine che descrive la deviazione della fase asimmetrica da quella simmetrica. Si vede che nel caso generale questo parametro ha molte componenti e che la relazione $\gamma_i = \eta_i/\eta$ determina la simmetria della fase asimmetrica, e il fattore comune η dà la misura quantitativa di deviazione per una data simmetria.

Tuttavia, le condizioni ottenute sono di per sé ancora insufficienti perché possa esistere una transizione di fase di seconda specie. Esiste ancora una condizione importante se si tiene conto di una circostanza (che sin qui intenzionalmente abbiamo trascurato) legata alle proprietà di classificazione delle rappresentazioni dei gruppi spaziali[3]). Abbiamo visto al § 134 che queste rappresentazioni sono classificate non soltanto secondo un criterio discreto (per esempio, il numero di ordine della piccola rappresentazione), ma anche secondo

---

[1]) Può risultare che esiste un solo invariante del quarto ordine $(\sum \eta_i^2)^2 = \eta^4$. In questo caso, il termine del quarto ordine non dipende dalle grandezze γ_i, e per determinare queste ultime, occorre riferirsi a termini di ordine superiore, dipendenti da γ_i. È indispensabile tener conto dei termini di ordine superiore anche in alcuni casi in cui la minimizzazione dei termini del quarto ordine dipendenti da γ_i annulla questi termini.

[2]) Nel paragrafo precedente abbiamo studiato la transizione con un dato cambiamento di simmetria. Utilizzando i concetti qui introdotti, si può dire che le grandezze γ_i si sono supposte a priori aventi valori assegnati (cosicché la funzione $\delta\rho$ aveva una data simmetria). Con una tale impostazione del problema l'assenza di termine del terzo ordine (nello sviluppo (143,3)) non poteva essere condizione sufficiente per garantire l'esistenza di una curva di punti di transizioni di seconda specie, poiché non esclude la possibilità di presenza di termini del terzo ordine nello sviluppo generale in piú γ_i (se una data rappresentazione irriducibile non è unidimensionale). Per esempio, se esistono tre grandezze η_i e se il prodotto $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ è invariante, lo sviluppo di Φ contiene un termine del terzo ordine, mentre per una determinata simmetria della funzione $\delta\rho$, che richiede l'uguaglianza a zero di una o di due grandezze γ_i, questo termine si annulla.

[3]) I risultati e gli esempi di cui si parla in questo paragrafo appartengono a *E. M. Lifšits* (1941).

i valori del parametro $\mathbf{k}$ che assume una serie di valori continua. Pertanto anche i coefficienti $A^{(n)}$ nello sviluppo (145,3) devono dipendere non soltanto dal numero discreto n, ma anche dalla variabile continua $\mathbf{k}$.

Supponiamo che la transizione di fase sia legata all'uguaglianza a zero (come di una funzione di P e T) del coefficiente $A^{(n)}(\mathbf{k})$ con un determinato numero di ordine n e un determinato valore $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Perché la transizione possa realmente avvenire è necessario, però, che $A^{(n)}$ come funzione di $\mathbf{k}$ abbia per $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ (e quindi per tutti i vettori della stella $\mathbf{k}_0$) un minimo, vale a dire che lo sviluppo di $A^{(n)}(\mathbf{k})$ in serie di potenze di $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ nell'intorno di $\mathbf{k}_0$ non debba contenere termini lineari. In caso contrario, alcuni coefficienti $A^{(n)}(\mathbf{k})$ si annullano prima di $A^{(n)}(\mathbf{k}_0)$ e la transizione del tipo considerato non potrà verificarsi. Si può ottenere una comoda formulazione di questa condizione partendo dalle seguenti considerazioni.

Il valore di $\mathbf{k}_0$ determina la simmetria di traslazione delle funzioni φ_i e, di conseguenza, anche della funzione $\delta\rho$ (145,8), cioè determina la periodicità del reticolo della nuova fase. Questa struttura deve essere stabile rispetto alle strutture corrispondenti ai valori di $\mathbf{k}$ vicini a $\mathbf{k}_0$. Ma la struttura con $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \varkappa$ (dove $\varkappa$ è un infinitesimo) differisce dalla struttura con $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ per una «modulazione» spaziale della periodicità di questa ultima, cioè per la comparsa di una non uniformità a distanze ($\sim 1/\varkappa$) grandi rispetto ai periodi (dimensioni delle celle) del reticolo. Si può descrivere macroscopicamente questa non uniformità considerando i parametri dell'ordine η_i come funzioni delle coordinate variabili lentamente (contrariamente alle funzioni φ_i oscillanti su distanze interatomiche). Siamo giunti cosí alla condizione di stabilità dello stato del cristallo rispetto alla violazione della sua uniformità macroscopica[1]).

Quando le grandezze η_i non sono costanti nello spazio, la densità del potenziale termodinamico del cristallo dipenderà non solo dalle η_i stesse, ma anche dalle loro derivate rispetto alle coordinate (in prima approssimazione, dalle derivate prime). Di conseguenza, nell'intorno del punto di transizione bisogna sviluppare Φ (unità di volume) in serie di potenze di η_i e dei loro gradienti $\nabla\eta_i$. Affinché il potenziale termodinamico (di tutto il cristallo) sia minimo a η_i costanti, è necessario che in questo sviluppo i termini del primo ordine nei gradienti si annullino identicamente (mentre i termini qua-

[1]) Sottolineiamo, però, che nei ragionamenti esposti si suppone di trattare le transizioni in cui la simmetria della fase meno simmetrica sia la stessa lungo tutta la curva di punti di transizione, cioè il valore di $\mathbf{k}_0$ non dipende dalla temperatura. Oltre a questa categoria di transizioni di fase (a cui si riferisce soltanto tutto quanto detto piú avanti in questo paragrafo) esistono anche le transizioni in cui $\mathbf{k}_0$ dipende dalla temperatura, cosicché la periodicità della fase meno simmetrica cambia lungo la curva di punti di transizione. Tali transizioni saranno considerate in un altro volume del presente Corso (volume VIII) in relazione alle transizioni di fase magnetiche.

dratici nelle derivate devono essere essenzialmente positivi; questo fatto, però, non impone nessuna limitazione a η_i, poiché questa forma quadratica esiste per η_i che si trasformano in base a qualsiasi rappresentazione irriducibile).

Fra i termini lineari rispetto alle derivate ci possono interessare soltanto quelli che sono semplicemente proporzionali a $\partial\eta_i/\partial x, \ldots$, e quelli contenenti i prodotti $\eta_i\, \partial\eta_k/\partial x, \ldots$ I termini di ordine superiore sono, evidentemente, inessenziali. Deve essere minimo il potenziale termodinamico di tutto il cristallo, cioè l'integrale $\int \Phi\, dV$ su tutto il volume. Ma quando si integra, tutte le derivate totali in Φ danno una costante che è inessenziale per determinare il minimo dell'integrale. Pertanto si possono omettere tutti i termini in Φ, proporzionali semplicemente alle derivate di η_i. Fra i termini contenenti i prodotti $\eta_i\partial\eta_k/\partial x, \ldots$ si possono omettere tutte le combinazioni simmetriche

$$\eta_k \frac{\partial\eta_i}{\partial x} + \eta_i \frac{\partial\eta_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\eta_i\eta_k, \ldots,$$

lasciando soltanto le parti antisimmetriche

$$\eta_k \frac{\partial\eta_i}{\partial x} - \eta_i \frac{\partial\eta_k}{\partial x}, \ldots \tag{145,9}$$

Nello sviluppo di Φ possono entrare soltanto le combinazioni lineari invarianti delle grandezze (145,9). Pertanto la condizione che la transizione di fase possa avvenire consiste nell'assenza di tali invarianti.

Le componenti dei gradienti $\nabla\eta_i$ si trasformano come prodotti delle componenti di un vettore per le grandezze η_i. Pertanto le differenze (145,9) si trasformano come prodotti delle componenti di un vettore per i prodotti antisimmetrizzati delle grandezze η_i. Quindi, la condizione di impossibilità di comporre uno scalare lineare delle grandezze (145,9) è equivalente alla condizione di impossibilità di comporre dai prodotti antisimmetrizzati

$$\chi_{ik} = \varphi_i\varphi_k' - \varphi_k\varphi_i' \tag{145,10}$$

combinazioni che si trasformano come componenti di un vettore (qui φ_i e φ_i' sono le stesse funzioni di base di una data rappresentazione irriducibile che si suppongono prese in due diversi punti x, y, z e x', y', z' perché questa differenza non si annulli identicamente)[1]. Segnando le funzioni di base della rappresentazione con due indici

[1]) Nel linguaggio della teoria delle rappresentazioni questo significa che il quadrato antisimmetrico $\{\Gamma^2\}$ della data rappresentazione Γ non deve comprendere rappresentazioni irriducibili secondo le quali si trasformano le componenti di un vettore.

$\mathbf{k}\alpha$ (come al § 134), scriviamo le differenze (145,10) nella forma

$$\chi_{\mathbf{k}\alpha,\,\mathbf{k}'\beta} = \varphi_{\mathbf{k}\alpha}\varphi'_{\mathbf{k}'\beta} - \varphi'_{\mathbf{k}\alpha}\varphi_{\mathbf{k}'\beta}, \tag{145,11}$$

dove $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$,. . . sono i vettori di una stessa stella.

Supponiamo che il vettore $\mathbf{k}$ occupi la posizione piú generale e non goda di nessuna autosimmetria. La stella $\mathbf{k}$ contiene, secondo il numero di elementi rotatori del gruppo, n vettori (o $2n$ se il gruppo spaziale non contiene l'inversione); oltre a ciascun vettore $\mathbf{k}$, esiste un vettore distinto $-\mathbf{k}$. La rappresentazione irriducibile corrispondente è realizzata da altrettante funzioni $\varphi_{\mathbf{k}}$ (una per ciascun $\mathbf{k}$, e pertanto l'indice α è omesso). Le grandezze

$$\chi_{\mathbf{k},\,-\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}}\varphi'_{-\mathbf{k}} - \varphi'_{\mathbf{k}}\varphi_{-\mathbf{k}} \tag{145,12}$$

sono invarianti rispetto alle traslazioni. Ma sotto l'azione degli elementi rotatori queste n (o $2n$) grandezze si trasformano le une nelle altre realizzando una rappresentazione del gruppo puntuale corrispondente (della classe cristallina) con dimensione pari all'ordine del gruppo. Ma una tale rappresentazione (detta regolare) comprende tutte le rappresentazioni irriducibili del gruppo, incluse quelle secondo le quali si trasformano le componenti di un vettore.

Considerazioni analoghe dimostrano che è possibile comporre un vettore mediante le grandezze $\chi_{\mathbf{k}\alpha,\,-\mathbf{k}\beta}$ anche nei casi in cui il gruppo del vettore $\mathbf{k}$ contiene un asse e piani di simmetria passanti per esso.

Queste considerazioni diventano però inapplicabili se il gruppo del vettore $\mathbf{k}$ contiene assi intersecantisi o intersecati da piani di simmetria, o contiene un'inversione (diremo che tali gruppi hanno un punto centrale). In questi casi il problema della possibilità di costruire un vettore mediante le grandezze (145,11) necessita di uno studio speciale in ogni caso concreto. In particolare, non si può costruire a priori un tale vettore se il gruppo $\mathbf{k}$ contiene un'inversione (cosicché $\mathbf{k}$ e $-\mathbf{k}$ sono equivalenti) e se a ciascun $\mathbf{k}$ nella stella corrisponde una sola funzione $\varphi_{\mathbf{k}}$: in questo caso non esistono $\chi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ tali da essere invarianti rispetto alle traslazioni, come questo dovrebbe essere in ogni caso per le componenti di un vettore.

Quindi, la condizione formulata limita notevolmente cambiamenti di simmetria possibili in una transizione di fase di seconda specie. Fra un numero infinito di rappresentazioni irriducibili diverse del gruppo G_0 bisogna considerare soltanto quelle per cui il gruppo del vettore $\mathbf{k}$ ha punto centrale.

Di questa autosimmetria possono, ovviamente, godere soltanto i vettori $\mathbf{k}$ che occupano posizioni privilegiate nel reticolo inverso; le loro componenti sono uguali a determinate porzioni (1/2, 1/3, 1/4) dei periodi fondamentali del reticolo inverso. Questo significa che un cambiamento della simmetria di traslazione del cristallo (cioè del suo reticolo di Bravais) in una transizione di fase di seconda specie

non può essere altro che un aumento di un piccolo numero di volte di un periodo fondamentale. Si può vedere nella maggioranza dei casi che un cambiamento possibile del reticolo di Bravais consiste nel raddoppio dei suoi periodi. Inoltre, nei reticoli a volume centrato (rombico, tetragonale, cubico) e in quelli cubici a facce centrate alcuni periodi possono essere quadruplicati, e nel reticolo esagonale triplicati. Il volume di una cella elementare può allora aumentare di 2, 4, 8 volte; in un reticolo cubico a facce centrate esistono dei casi di aumento di 16 e 32 volte, e in quello esagonale di 3 e 6 volte.

È ovvio che sono possibili delle transizioni anche senza cambiamento del reticolo di Bravais (a tali transizioni corrispondono rappresentazioni irriducibili con $\mathbf{k} = 0$). In questi casi il cambiamento di simmetria si traduce a una diminuzione del numero di elementi di rotazione, cioè cambia la classe cristallina.

Enunciamo il seguente teorema generale: una transizione di fase di seconda specie può esistere per ogni cambiamento di struttura legato alla diminuzione di due volte del numero di trasformazioni di simmetria (un tale cambiamento può avvenire sia mediante aumento di due volte della cella elementare, restando invariata la classe cristallina, sia mediante diminuzione di due volte del numero di rotazioni e riflessioni, restando invariata la cella elementare). La dimostrazione è basata sul fatto che se il gruppo G_0 ha un sottogruppo G di ordine due volte minore, fra le rappresentazioni irriducibili di G_0 vi è almeno una rappresentazione unidimensionale realizzata da una funzione invariante rispetto a tutte le trasformazioni del sottogruppo G e che cambia di segno per tutte le altre trasformazioni del gruppo G_0. È ovvio che in questo caso gli invarianti di ordine dispari non esistono e non si possono in generale comporre grandezze del tipo (145,11) a partire da una sola funzione.

È evidente che sussiste anche il seguente teorema: le transizioni di fase di seconda specie non possono esistere per cambiamenti di struttura legati a una diminuzione del numero di trasformazioni di simmetria di tre volte (grazie alla presenza di termini del terzo ordine nello sviluppo di Φ).

Infine, per illustrare le applicazioni della teoria generale esposta, consideriamo la comparsa dell'ordine nelle leghe che, in uno stato disordinato, hanno un reticolo cubico a volume centrato con gli atomi che si trovano ai vertici e nei centri delle celle cubiche (come nella fig. 61, *b*)[2]). Il problema è di determinare gli ordini diversi possibili (cioè la *sovrastruttura*) che possono comparire in un tale reticolo in una transizione di fase di seconda specie.

Per un reticolo cubico a volume centrato il reticolo inverso è cu-

---

[1]) Un tale reticolo si riferisce al gruppo spaziale simmorfo O_h.

bico a facce centrate. Prendiamo come unità di lunghezza uno spigolo della cella cubica del reticolo diretto. Allora lo spigolo della cella cubica del reticolo inverso è pari a $2 \cdot 2\pi$. I seguenti vettori **k** del reticolo inverso hanno gruppi di autosimmetria con un punto centrale:

$$\begin{aligned}
&\text{(a)}\quad (0, 0, 0) - \boldsymbol{O}_h,\\
&\text{(b)}\quad (1/2, 1/2, 1/2) - \boldsymbol{O}_h,\\
&\text{(c)}\quad (1/4, 1/4, 1/4),\ (-1/4, -1/4, -1/4) - \boldsymbol{T}_d,\\
&\text{(d)}\quad (0, 1/4, 1/4),\ (1/4, 0, 1/4),\ (1/4, 1/4, 0),\\
&\qquad (0, 1/4, -1/4),\ (-1/4, 0, 1/4),\ (1/4, -1/4, 0) - \boldsymbol{D}_{2h}.
\end{aligned} \tag{145,13}$$

Sono indicate qui le componenti dei vettori **k** lungo gli spigoli della cella cubica del reticolo inverso (assi x, y, z), misurate in porzioni di questi spigoli; per ottenere i vettori **k** nelle unità suindicate, bisogna moltiplicare questi numeri per $2 \cdot 2\pi = 4\pi$. Nella (145,13) sono dati soltanto i vettori non equivalenti, cioè i vettori di ciascuna stella **k**.

Lo studio ulteriore si semplifica molto, poiché per risolvere il problema posto non è necessario considerare tutte le piccole rappresentazioni. Ci interessiamo, infatti, soltanto agli eventuali cambiamenti di simmetria che possono essere realizzati con la comparsa di una sovrastruttura, cioè dagli atomi disposti in ordine nei nodi del reticolo senza loro spostamento relativo. In questo caso la cella elementare del reticolo non ordinato contiene un solo atomo. Pertanto la comparsa di una sovrastruttura può significare soltanto la comparsa di nodi non equivalenti delle diverse celle. Questo vuol dire che la variazione della funzione di distribuzione della densità $\delta\rho$ deve essere invariante rispetto a tutte le trasformazioni di rotazione del gruppo **k** (senza traslazione contemporanea). In altre parole, è possibile soltanto una piccola rappresentazione identica. Di conseguenza, si può sostituire u_α con 1 nelle funzioni di base della (134,3).

Consideriamo ora una a una le stelle **k** enumerate nella (145,13).

(a) La funzione con $\mathbf{k} = 0$ ha un'invarianza totale di traslazione. In altre parole, in questo caso la cella non cambia, e poiché ciascuna cella contiene un solo atomo, non può prodursi nessun cambiamento di simmetria.

(b) A questo **k** corrisponde la funzione $\exp 2\pi i\,(x + y + z)$. La combinazione lineare (di questa funzione con funzioni che si ottengono da essa con tutte le rotazioni e riflessioni) che gode della simmetria $\boldsymbol{O}_h$ del gruppo **k**, è

$$\varphi = \cos 2\pi x \cos 2\pi y \cos 2\pi z. \tag{145,14}$$

La simmetria della fase comparsa è la simmetria della funzione di densità $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, dove $\delta\rho = \eta\varphi$[1]. La funzione φ è invariante rispetto a tutte le trasformazioni della classe O_h e alle traslazioni lungo uno spigolo qualsiasi della cella cubica, ma non rispetto alle traslazioni pari alla metà della sua diagonale spaziale (1/2 1/2 1/2). Pertanto la fase ordinata ha un reticolo cubico semplice di Bravais con due nodi non equivalenti (0 0 0) e (1/2 1/2 1/2) nella cella elementare, che saranno occupati dai diversi atomi. Le leghe che possono essere completamente ordinate secondo questo tipo, si riferiscono alla composizione AB (come, per esempio, la lega CuZn menzionata al § 142).

(c) Le funzioni corrispondenti a questi vettori **k** e aventi la simmetria T_d sono

$$\varphi_1 = \cos \pi x \cos \pi y \cos \pi z, \quad \varphi_2 = \operatorname{sen} \pi x \operatorname{sen} \pi y \operatorname{sen} \pi z. \qquad (145,15)$$

Mediante queste funzioni si possono costruire due invarianti del quarto ordine: $(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)^2$ e $(\varphi_1^4 + \varphi_2^4)$. Pertanto lo sviluppo di Φ (145,7) ha la forma

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B_1\eta^4 + B_2\eta^4 (\gamma_1^4 + \gamma_2^4). \qquad (145,16)$$

Bisogna distinguere qui due casi. Sia $B_2 < 0$; allora Φ come funzione di γ_1, γ_2 con la condizione supplementare $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 = 1$ ha un minimo per $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = 0$. La funzione $\delta\rho = \eta\varphi_1$ ha una simmetria della classe O_h con un reticolo a facce centrate di Bravais la cui cella cubica ha un volume di 8 volte superiore al volume della cella cubica del reticolo iniziale. La cella elementare contiene 4 atomi (e la cella cubica ne ha 16). Disponendo atomi identici nei nodi equivalenti vediamo che questa sovrastruttura corrisponde a una lega tripla di composizione ABC_2 con gli atomi nelle seguenti posizioni:

$$4A\,(000),\ (0\ 1/2\ 1/2;\circlearrowleft),\ 4B\,(1/2\ 1/2\ 1/2),\ (00\ 1/2;\circlearrowleft),$$
$$8C\,(1/4\ 1/4\ 1/4),\ (3/4\ 3/4\ 3/4),\ (1/4\ 3/4\ 3/4;\circlearrowleft),\ (1/4\ 1/4\ 3/4;\circlearrowleft)$$

(le coordinate degli atomi sono date qui in unità di lunghezze degli spigoli della nuova cella cubica, che è il doppio delle lunghezze degli spigoli della cella iniziale; vedi la fig. 65,*a*; il segno $\circlearrowleft$ indica una permutazione ciclica). Se gli atomi B e C sono identici, otterremo un reticolo ordinato di composizione AB_3.

Sia ora $B_2 > 0$. Allora Φ ha un minimo per $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = 1/2$, cosicché $\delta\rho = \eta(\varphi_1 + \varphi_2)/\sqrt{2}$ (o $\delta\rho = \eta(\varphi_1 - \varphi_2)/\sqrt{2}$, il che conduce

[1]) Questo non significa, ovviamente, che la variazione di $\delta\rho$ in un cristallo reale sia data proprio dalla funzione (145,14). Nell'espressione (145,14) è essenziale soltanto la sua simmetria.

allo stesso risultato)[1]). Questa funzione ha una simmetria della classe O_h con lo stesso reticolo a facce centrate di Bravais, come nel precedente caso, ma soltanto con due insiemi di nodi equivalenti che possono essere occupati da due tipi di atomi A e B:

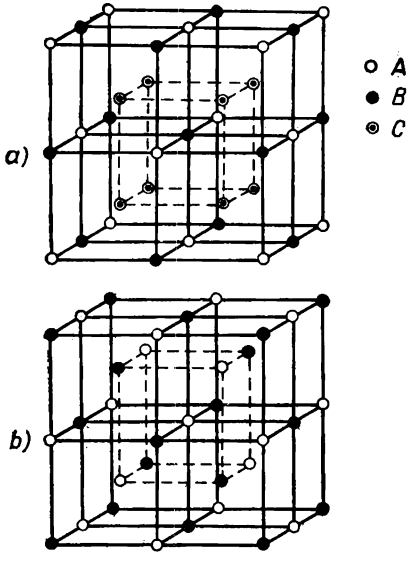

Fig. 65

8A (000), (1/4 1/4 1/4), (1/4 3/4 3/4; ↻), (0 1/2 1/2; ↻),
8B (1/2 1/2 1/2), (3/4 3/4 3/4), (1/4 1/4 3/4; ↻), (0 0 1/2; ↻)

(vedi la fig. 65,*b*).

(d) A questi vettori **k** corrispondono le seguenti funzioni con la simmetria richiesta D_{2h}:

$$\varphi_1 = \cos \pi (y - z),$$
$$\varphi_3 = \cos \pi (x - y),$$
$$\varphi_5 = \cos \pi (x - z),$$
$$\varphi_2 = \cos \pi (y + z),$$
$$\varphi_4 = \cos \pi (x + y),$$
$$\varphi_6 = \cos \pi (x + z).$$

Mediante queste funzioni si possono costruire un invariante del terzo ordine e quattro invarianti del quarto ordine, cosicché lo sviluppo (145,6) assume la forma

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + C\eta\ (\gamma_1\gamma_3\gamma_5 + \gamma_2\gamma_3\gamma_6 + \gamma_1\gamma_4\gamma_6 + \gamma_2\gamma_4\gamma_5) + B_1\eta^4 + \\ + B_2\eta^4\ (\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4 + \gamma_4^4 + \gamma_5^4 + \gamma_6^4) + B_3\eta^4\ (\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_3^2\gamma_4^2 + \gamma_5^2\gamma_6^2) + \\ + B_4\eta^4\ (\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 + \gamma_3\gamma_4\gamma_5\gamma_6 + \gamma_1\gamma_2\gamma_5\gamma_6).$$

Data la presenza di termini cubici, la transizione di fase di seconda specie è impossibile in questo caso. Per studiare la possibilità di esistenza e le proprietà dei punti isolati di una transizione continua (vedi § 150), occorrerebbe studiare il comportamento della funzione Φ nell'intorno del suo minimo; ma non ci soffermeremo su questo.

L'esempio studiato mostra quanto siano rigorose le limitazioni imposte dalla teoria termodinamica alle transizioni di fase di seconda

---

[1]) Il fatto che nei due casi γ_1 e γ_2 siano semplicemente dei numeri è dovuto alla presenza di un solo termine (dipendente da γ_1, γ_2) in Φ. Per un numero maggiore di diversi invarianti del quarto ordine fra gli insiemi che minimizzano Φ si potrebbero trovare γ_i dipendenti anche da P, T.

specie; cosí, nel caso presente, queste transizioni possono esistere soltanto per formare sovrastrutture di tre tipi.

È da osservare ancora un fatto. Nel caso (c) (per $B_2 < 0$), la variazione effettiva della funzione di densità $\delta\rho = \eta\varphi_1$ corrisponde soltanto a uno dei due parametri γ_1, γ_2 che figurano nel potenziale termodinamico (145,16). Questo mette in evidenza un tratto importante della teoria esposta: considerando un dato cambiamento del reticolo in una transizione di fase di seconda specie, può risultare indispensabile tener conto anche di altri cambiamenti «virtualmente possibili».

§ 146 *Fluttuazioni del parametro d'ordine*

È stato già detto reiteratamente che il punto di transizione di fase di seconda specie è in realtà un punto singolare per le funzioni termodinamiche del corpo. La natura fisica di questa singolarità consiste in un aumento anomalo di fluttuazioni del parametro d'ordine legato, a sua volta, alla già menzionata inclinazione del minimo del potenziale termodinamico nell'intorno del punto di transizione. È facile determinare la legge di questo aumento (nell'ambito della teoria di Landau in esame). Supporremo che il cambiamento di simmetria in una transizione sia descritto da un solo parametro η.

Il lavoro minimo richiesto per far uscire il sistema dall'equilibrio per dati valori costanti della pressione e della temperatura è pari alla variazione $\Delta\Phi_{tot}$ del suo potenziale termodinamico[1]. Pertanto la probabilità delle fluttuazioni a P e T costanti è

$$w \backsim \exp\left(-\Delta\Phi_{tot}/T\right). \tag{146,1}$$

Indicheremo in questo paragrafo con $\bar{\eta}$ il valore di equilibrio del parametro η. Per una piccola deviazione dall'equilibrio si ha

$$\Delta\Phi_{tot} = \frac{1}{2}(\eta - \bar{\eta})^2 \left(\frac{\partial^2\Phi_{tot}}{\partial\eta^2}\right)_{P,\,T}.$$

Esprimiamo mediante la (144,6) la derivata $\partial^2\Phi_{tot}/\partial\eta^2$ in funzione della suscettività della sostanza in un campo debole in accordo con la definizione (144,7). Allora la probabilità delle fluttuazioni (per temperature nell'intorno del punto di transizione T_c) si scrive nella forma

$$w \backsim \exp\left[-\frac{(\eta-\bar{\eta})^2 V}{2\chi T_c}\right].$$

---

[1] Indichiamo in questo paragrafo con l'indice « tot » il potenziale termodinamico *totale* (Φ e piú avanti Ω), e i potenziali senza questo indice sono quelli riferiti all'unità di volume.

Di qui il quadrato medio delle fluttuazioni è[1])

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle = \frac{T_c\chi}{V}. \qquad (146,2)$$

In accordo con la (144,8) esso cresce come $1/t$ per $T \to T_c$.

Per esplicitare piú nettamente il carattere e il significato di questa divergenza, determiniamo la funzione di correlazione spaziale fra le fluttuazioni del parametro d'ordine. Ci interessano allora le fluttuazioni di onde lunghe in cui la grandezza fluttuante varia lentamente lungo il volume del corpo; come vedremo piú avanti, sono proprio queste fluttuazioni a crescere anomalmente nell'intorno del punto di transizione.

Per un corpo non omogeneo (quale esso è se si tiene conto di fluttuazioni non uniformi lungo il suo volume) il potenziale termodinamico del corpo deve essere rappresentato nella forma dell'integrale $\Phi_{tot} = \int \Phi dV$ della densità del potenziale, cioè della funzione delle coordinate di un punto del corpo. Ma quando lo stato termodinamico è descritto dal potenziale Φ, va assegnato il numero N di particelle del corpo e non il suo volume (dipendente da P e T). Pertanto è opportuno passare alla descrizione mediante un altro potenziale riferito a un dato volume V nel mezzo (contenente un numero variabile di particelle N). Questo potenziale è Ω_{tot} (T, μ) che è la funzione della temperatura e del potenziale chimico μ (per V dato); la variabile con proprietà analoghe $-\mu$ funge allora da variabile P (come P la grandezza resta costante lungo il sistema di equilibrio).

Nell'intorno del punto di transizione i termini dello sviluppo della funzione Φ (P, T, η) (144,3) dipendenti da η rappresentano una piccola aggiunta a $\Phi_0(P, T)$ (dopo aver determinato η per minimizzazione i termini restanti sono dello stesso ordine di grandezza). In accordo con il teorema delle piccole aggiunte si può immediatamente scrivere lo stesso sviluppo del potenziale Ω (μ, T, η):

$$\Omega(\mu, T, \eta) = \Omega_0(\mu, T) + \alpha t\eta^2 + b\eta^4 - \eta h, \qquad (146,3)$$

con gli stessi coefficienti ma espressi mediante la variabile $-\mu$ al posto di T (il potenziale Ω è riferito qui all'inità di volume, cosicché i coefficienti in esso sono $\alpha = a/V$, $b = B/V$)[2]).

---

[1]) Si può ottenere questa espressione anche dal teorema della fluttuazione dissipativa. A tale scopo è sufficiente osservare che se il campo h va eguagliato alla perturbazione esterna f (con frequenza $\omega = 0$), che figura nella formulazione di questo teorema (§ 124), la grandezza corrispondente x sarà $\Delta\eta V$, e la suscettività generalizzata $\alpha(0)$ sarà il prodotto χV. La formula (146,2) deriva allora dalla (124,14).

[2]) È da tener conto in questo caso che lo sviluppo dei coefficienti $A \approx \alpha t$ va eseguito ora in serie di potenze della differenza $t = T - T_c(\mu)$ e non di $T - T_c(P)$; in questo senso il valore del coefficiente $\alpha = a/V$ non cambia.

Lo sviluppo (146,3) si riferisce a un mezzo uniforme. In un corpo eterogeneo questo sviluppo contiene non soltanto le diverse potenze della grandezza stessa η, ma anche delle sue derivate dei diversi ordini rispetto alle coordinate. Per quanto riguarda le fluttuazioni di onde lunghe, ci si può allora limitare solo ai termini dello sviluppo contenenti derivate di ordine inferiore (e potenze inferiori di queste derivate). I termini lineari nelle derivate prime, cioè termini della forma $f(\eta)\,\partial\eta/\partial x_i$ si trasformano, integrando sul volume, in integrali di superficie del corpo che rappresentano un effetto superficiale che non ci interessa[1]. Analogamente per i termini della forma costante $\partial^2\eta/\partial x_i\partial x_k$. Pertanto i primi termini di cui si deve tenere conto nello sviluppo di Ω nelle derivate sono i termini proporzionali a

$$\eta\frac{\partial^2\eta}{\partial x_i\,\partial x_k} \quad \text{e} \quad \frac{\partial\eta}{\partial x_i}\frac{\partial\eta}{\partial x_k};$$

integrando sul volume i primi si riducono ai secondi. Troviamo, infine, che la funzione Ω scritta sopra deve essere completata da termini della forma

$$g_{ik}(\mu, T)\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\frac{\partial\eta}{\partial x_k} \tag{146,4}$$

(come sempre, con indici vettoriali ripetuti si intende la sommatoria). Ci limiteremo piú avanti a un caso elementare (corrispondente alla simmetria cubica per $\eta = 0$) in cui $g_{ik} = g\delta_{ik}$; in questo caso si manifestano già tutte le proprietà caratteristiche della funzione di correlazione. Scriviamo quindi la densità del potenziale termodinamico nella forma

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha t\eta^2 + b\eta^4 + g\left(\frac{\partial\eta}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 - \eta h. \tag{146,5}$$

È evidente che per la stabilità di un corpo omogeneo deve essere $g > 0$; in caso contrario, Ω_{tot} non potrebbe avere un minimo per $\eta =$ costante.

Considerando le fluttuazioni per μ e T dati, bisogna scriverne la probabilità nella forma

$$w \backsim \exp(-\Delta\Omega_{\text{tot}}/T)$$

in quanto il lavoro minimo richiesto in queste condizioni per far uscire il sistema dall'equilibrio è $R_{\min} = -\Delta\Omega_{\text{tot}}$[2].

---

[1] I termini del primo ordine nelle derivate prime sono assenti nello sviluppo di Ω anche nei casi in cui la transizione è descritta da piú parametri d'ordine. Per giustificare questa affermazione, è necessario utilizzare anche le condizioni di stabilità del corpo nel punto di transizione (§ 145).

[2] L'assegnazione del valore di η nel volume isolato V non ostacola lo scambio di particelle (e di energia) fra questo volume e il « mezzo » circostante. Pertanto si possono considerare le fluttuazioni di η a μ costante (e T costante); cfr. l'inizio del § 115.

Per fissare le idee, consideriamo le fluttuazioni nella fase simmetrica (in assenza di campo h); allora $\bar{\eta} = 0$, cosicché $\Delta\eta = \eta$. Limitandoci ai termini del secondo ordine nelle fluttuazioni, scriviamo la variazione del potenziale Ω_{tot} nella forma[1]

$$\Delta\Omega_{tot} = \int \left[\alpha t (\Delta\eta)^2 + g \left(\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] dV. \qquad (146,6)$$

Inoltre, procediamo in modo analogo a quello del § 116. Sviluppiamo la grandezza fluttuante $\Delta\eta$ (r) in serie di Fourier nel volume V:

$$\Delta\eta = \sum_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \quad \Delta\eta_{-\mathbf{k}} = \Delta\eta_{\mathbf{k}}^*. \qquad (146,7)$$

Il suo gradiente è

$$\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k} \Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}.$$

Sostituendo queste espressioni nella (146,6) e integrando sul volume, tutti i termini si annullano, tranne i termini contenenti i prodotti $\eta_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{-\mathbf{k}} = |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2$. Otteniamo infine

$$\Delta\Omega_{tot} = V \sum_{\mathbf{k}} (gk^2 + \alpha t) \, |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2,$$

da cui

$$\langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{T}{2V(gk^2 + \alpha t)} \qquad (146,8)$$

(cfr. il passaggio dalla (116,10) alla (116,12)). Si vede che per $t \to 0$ le fluttuazioni di onde lunghe crescono effettivamente con $k \sim \sim \sqrt{\alpha t / g}$[2]. Sottolineiamo che la formula stessa (146,8) è applicabile soltanto per le lunghezze d'onde sufficientemente grandi $1/k$, in ogni caso piú grandi rispetto alle distanze interatomiche.

---

[1] La teoria delle fluttuazioni basata su un espressione di questo tipo è stata originariamente esposta (come applicazione alle fluttuazioni nell'intorno di un punto critico) da *L. S. Ornstein* e *F. Zernicke* (1917).

[2] Risultati analoghi si ottengono, ovviamente, anche dall'altro lato del punto di transizione, nella fase asimmetrica. Qui $\bar{\eta} = (-\alpha t / 2b)^{1/2}$ e si ottiene la seguente espressione della variazione del potenziale Ω_{tot} (sempre a meno di grandezze $\sim (\Delta\eta)^2$):

$$\Delta\Omega_{tot} = \int \left[-2\alpha t (\Delta\eta)^2 + g \left(\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] dV$$

invece della (146,6). È evidente quindi che per $\langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ (e piú avanti per la funzione di correlazione) si ottengono risultati che differiscono da questi scritti soltanto per la sostituzione di αt con $2\alpha \, |t|$.

Introduciamo la notazione per la funzione di correlazione richiesta:

$$G(\mathbf{r}) = \langle \Delta\eta(\mathbf{r}_1)\,\Delta\eta(\mathbf{r}_2)\rangle, \qquad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \tag{146,9}$$

Questa funzione si calcola come la somma

$$G(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2\rangle\, e^{i\mathbf{kr}}$$

o, passando all'integrazione sullo spazio $\mathbf{k}$,

$$G(\mathbf{r}) = \int \langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2\rangle\, e^{i\mathbf{kr}} \frac{V d^3k}{(2\pi)^3}. \tag{146,10}$$

Utilizzando la formula della trasformazione di Fourier data nella nota alla pag. 396, troviamo (per $r \neq 0$)

$$G(r) = \frac{T_c}{8\pi g r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right), \tag{146,11}$$

dove

$$r_c = \sqrt{\frac{g}{\alpha t}}. \tag{146,12}$$

La grandezza r_c si chiama *raggio di correlazione* delle fluttuazioni; mediante questo raggio si determina l'ordine di grandezza delle distanze su cui la correlazione decresce notevolmente. Avvicinandosi al punto di transizione, il raggio di correlazione cresce come $1/\sqrt{t}$, e nel punto di transizione la funzione di correlazione decresce come $1/r$.

Per $r = 0$ l'integrale (146,10) determina il quadrato medio della fluttuazione del parametro η in un elemento infinitesimo di volume; l'integrale (146,10) è divergente per grandi k. Questa divergenza, però, è dovuta semplicemente all'inapplicabilità a questo dominio dell'espressione (146,8) (che si riferisce alle fluttuazioni di onde lunghe) e significa che in $\langle(\Delta\eta)^2\rangle$ è presente un termine indipendente da t.

A scanso di equivoci, sottolineiamo che la precedente espressione (146,2) determina le fluttuazioni del parametro η mediato sul volume V le cui dimensioni lineari sono $l \gg r_c$; si può indicare questa grandezza con $\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V$. Il valore medio della funzione $\Delta\eta(\mathbf{r})$ sul volume V è proprio la componente di Fourier $\Delta\eta_{\mathbf{k}=0}$; è quindi naturale che per $k = 0$ l'espressione (146,8) coincida con la (146,2). Questa ultima può anche essere ottenuta partendo dalla funzione di correlazione mediante la formula evidente

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V = \frac{1}{V^2}\int \langle\Delta\eta(\mathbf{r}_1)\,\Delta\eta(\mathbf{r}_2)\rangle\, dV_1\, dV_2 = \frac{1}{V}\int G(\mathbf{r})' dV, \tag{146,13}$$

applicabile per un qualsiasi volume finito V. Notiamo che nel punto stesso $t = 0$ (dove $G \sim 1/r$) questo integrale è proporzionale a $1/l$,

dove l sono le dimensioni lineari del dominio in cui si considerano le fluttuazioni. Allora il quadrato medio $\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V$ dipende non soltanto dal volume ma anche dalla forma del dominio.

Possiamo ora formulare la condizione che determina il dominio di applicabilità della teoria delle fluttuazioni qui esposta, basata sullo sviluppo (146,5). Bisogna richiedere che il quadrato medio della fluttuazione del parametro η mediato sul volume di correlazione sia piccolo (rispetto al valore caratteristico $\overline{\eta}^2 \sim \alpha \mid t \mid /b$). Questa grandezza si ricava dalla (146,2) per $V \sim r_c^3$, e si ottiene la condizione

$$\frac{T_c\chi}{r_c^3} \ll \frac{\alpha \mid t \mid}{b}, \tag{146,14}$$

ossia (prendendo χ e r_c dalle (144,8) e (146,12))

$$\alpha \mid t \mid \gg \frac{T_c^2 b^2}{g^3} \tag{146,15}$$

(A. P. *Levanjuk*, 1959; *V. L. Ginzburg*, 1960)[1]).

Per determinare le dipendenze dalla temperatura nelle formule ottenute sopra, si doveva anche sviluppare in serie di potenze di $t = T - T_c$ (in coefficienti dello sviluppo in η). L'ammissibilità di un tale sviluppo richiede che sia soddisfatta la condizione $t \ll T_c$, e perché esso sia compatibile con la condizione (146,15) è necessario in ogni caso che sia

$$\frac{T_c b^2}{\alpha g^3} \ll 1. \tag{146,16}$$

Le condizioni (146,14-16), garantendo che le fluttuazioni siano sufficientemente piccole, sono al tempo stesso le condizioni di applicabilità di tutta la teoria delle transizioni di fase di Landau esposta nei paragrafi precedenti. Si vede che il dominio delle temperature in cui questa teoria è valida esiste se è soddisfatta la disuguaglianza (146,16). In questi casi restano in vigore i corollari della teoria relativi alla regola di scelta dei cambiamenti di simmetria ammissibili nelle transizioni[2]). Ma per la dipendenza delle grandezze termodinamiche dalle temperature esiste inevitabilmente uno stretto dominio nei pressi di T_c in cui la teoria di Landau è inapplicabile. Le conclusioni di questa teoria vanno quindi riferite soltanto agli stati delle due fasi fuori del suddetto intervallo stretto di temperature. Cosí, le espressioni dei salti delle grandezze termodinamiche, ottenute nel § 143, si devono intendere come differenze fra i loro valori in due

---

[1]) Questa condizione è confermata anche da un calcolo diretto della correzione fluttuazionale al calore specifico del corpo nell'intorno del punto di transizione (vedi il problema del § 147).

[1]) Per le transizioni descritte da piú parametri di ordine la determinazione di tutte le condizioni di applicabilità della teoria di Landau richiede, però, uno studio piú particolareggiato.

estremi di questo intervallo. L'intorno stesso del punto T_c relativo al segno opposto nella disuguaglianza (146,15) lo chiameremo *intorno di fluttuazione*; qui le fluttuazioni giocano un ruolo determinante.

Nei calcoli esposti non si è tenuto conto della specificità delle proprietà di un solido che lo differenziano dal liquido[1]). Non si è tenuto conto neanche dell'effetto di deformazione del corpo che appare in seguito alla comparsa in esso dell'ordine (chiameremo questo effetto *strizione*). Nell'ambito della teoria di Landau questi effetti non incidono sulle conclusioni esposte nei paragrafi precedenti. L'azione contemporanea di questi due effetti può tuttavia influire essenzialmente sulle fluttuazioni del parametro d'ordine e, di conseguenza, sul carattere della transizione di fase. Lo studio di questo problema richiede una larga applicabilità della teoria della elasticità e quindi non si considera in questo volume. Ci limitiamo soltanto ad indicare alcuni risultati.

La deformazione di strizione può essere (a seconda della simmetria del cristallo) o lineare o quadratica sul parametro d'ordine. Il carattere di influenza delle proprietà elastiche del corpo sulla transizione di fase in questi casi è diverso.

Nel caso della strizione lineare indichiamo con γ l'ordine di grandezza dei coefficienti della proporzionalità tra le componenti del tensore di deformazione (u_{ik}) e il parametro d'ordine $u_{ik} \sim \gamma\eta$. L'influenza di questo effetto sulle fluttuazioni si manifesta in un tale intorno del punto di transizione, dove $\alpha t \lesssim \gamma^2/\lambda$($\lambda$ è l'ordine di grandezza dei moduli di elasticità del corpo). In molti casi la strizione rappresenta l'effetto debole, e in questo senso la grandezza γ è piccola. Allora il dominio indicato di temperature è stretto e si trova all'interno del dominio di fluttuazione.

Le fluttuazioni di onde lunghe ($k \lesssim \sqrt{\gamma^2/\lambda g}$) risultano qui smorzate, e il raggio di correlazione, raggiungendo il valore $r_c \sim \sim \sqrt{g\lambda/\gamma^2}$, cessa di crescere. Come risultato, il calore specifico in un punto di transizione subisce soltanto un salto finito, come nella teoria di Landau[2]).

A risultati diversi conduce la strizione quadratica[3]). Questo effetto smorza anche le fluttuazioni, ma piú debolmente. Se senza tener

---

[1]) In questo caso è essenziale non tanto il fatto stesso di anisotropia di queste proprietà, quanto il fatto che le deformazioni non si possono portare ad una sola deformazione di compressione totale. In questo senso quanto detto piú avanti si sarebbe riferito anche ad un solido isotropo con il modulo di spostamento diverso da zero.

[2]) Vedi *A. P. Levanjuk*, *A. A. Sobjanin*, Lettere ŽETF **11**, 540 (1970).

[3]) Questo caso ha luogo, in particolare, per le transizioni dallo stato paramagnetico a quello ferromagnetico, dove parametro d'ordine è il vettore magnetizzazione del cristallo. La dipendenza lineare della deformazione dalla magnetizzazione è esclusa dall'esigenza della simmetria rispetto alla trasformazione del tempo (che lascia inalterata la deformazione, ma che cambia il segno del momento magnetico).

conto della strizione nel punto di transizione il calore specifico si trasformasse nell'infinità (vedi § 148), la strizione quadratica condurrebbe alla comparsa di un piccolo salto dell'entropia, cioè la transizione di fase diventa transizione di prima specie, vicina alla seconda; il calore specifico rimane finito, anche se raggiunge valori grandi in modo anomalo[1].

PROBLEMA

Determinare il raggio di correlazione delle fluttuazioni del parametro d'ordine in un campo esterno h per $T = T_c$.

Soluzione. Il valore d'equilibrio $\bar{\eta}$ è dato dall'espressione (144,9), e la densità del potenziale termodinamico è

$$\Omega = \Omega_0 + b\eta^4 + g\left(\frac{\partial\eta}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 - h\eta = \Omega + \frac{3b^{1/3}h^{2/3}}{2^{1/3}}(\eta - \bar{\eta})^2 + g\left(\frac{\partial\eta}{\partial \mathbf{r}}\right)^2.$$

Per la funzione di correlazione si ottiene lo stesso risultato (144,11) con il raggio di correlazione

$$r_c = \frac{2^{1/6}g^{1/2}}{3^{1/2}b^{1/6}h^{1/3}}.$$

§ 147. *Operatore di Hamilton efficace*

Prima di passare alla descrizione delle proprietà di una transizione di fase fuori del dominio di applicabilità della teoria di Landau (cioè nell'intorno stesso del punto di transizione), mostriamo in che modo si potrebbe impostare il problema statistico dello studio di queste proprietà[2].

In accordo con la (35,3) il potenziale termodinamico Ω è determinato dalla somma statistica

$$\Omega = -T \ln \sum_N e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p,\, q)/T}\, d\Gamma_N, \qquad (147,1)$$

dove si integra su tutto lo spazio delle fasi del sistema di N particelle. Se invece si integra soltanto su quella parte dello spazio delle fasi, che corrisponde a una data distribuzione del parametro dell'ordine $\eta(\mathbf{r})$, si può allora considerare l'espressione funzionale $\Omega[\eta(\mathbf{r})]$ determinata dalla formula (147,1) come potenziale corrispondente a questa distribuzione. In questo caso, è opportuno sostituire la distribuzione continua $\eta(\mathbf{r})$ con un insieme discreto di variabili complesse $\eta_{\mathbf{k}} = \eta'_{\mathbf{k}} + i\eta''_{\mathbf{k}}$ che sono le componenti di Fourier dello sviluppo

---

[1] Vedi *A. I. Larkin, S. A. Pikin*, ŽETF 56, 1664 (1969).

[2] Questa impostazione del problema di una transizione di fase di seconda specie è stata fatta da *L. D. Landau* (1958).

(146,7). Allora la definizione di $\Omega[\eta]$ si scrive nella forma

$$\Omega[\eta(\mathbf{r})] = -T \ln \sum_N e^{\mu N/T} \int \exp\left(-\frac{E_N(p, q)}{T}\right) \times$$
$$\times \prod_{\mathbf{k}} \delta(\eta'_{\mathbf{k}} - \eta'_{\mathbf{k}}(p, q; N))\, \delta(\eta''_{\mathbf{k}} - \eta''_{\mathbf{k}}(p, q; N)) \cdot d\Gamma_N, \qquad (147,2)$$

dove $\eta_{\mathbf{k}}(p, q; N)$ sono funzioni del punto p, q dello spazio delle fasi. È evidente che per questa distribuzione

$$\Omega = -T \ln \int \exp\left(-\frac{\Omega[\eta]}{T}\right) \prod_{\mathbf{k}} V\, d\eta'_{\mathbf{k}}\, d\eta''_{\mathbf{k}}. \qquad (147,3)$$

Nel paragrafo precedente è stato dimostrato che nell'intorno del punto di transizione soltanto le fluttuazioni con piccoli vettori d'onda $\mathbf{k}$ sono soggette a un aumento anomalo; sono quindi queste fluttuazioni a determinare le singolarità delle funzioni termodinamiche. Al tempo stesso, le caratteristiche quantitative della sostanza, come la temperatura stessa della transizione T_c, sono determinate essenzialmente dalle interazioni atomiche nella sostanza a brevi distanze cui corrispondono le componenti di onde corte $\eta_{\mathbf{k}}$. Questa circostanza fisicamente evidente si manifesta nell'integrale statistico nel fatto che a grandi valori di $\mathbf{k}$ corrisponde un grande volume delle fasi.

Sia k_0 un determinato valore di k, piccolo rispetto alla dimensione caratteristica atomica inversa (parametro di taglio). La parte di onde lunghe della distribuzione $\eta(\mathbf{r})$ è data dalla somma

$$\tilde{\eta}(\mathbf{r}) = \sum_{k<k_0} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \qquad (147,4)$$

e il potenziale termodinamico $\Omega[\tilde{\eta}]$ corrispondente a questa distribuzione è dato dalla formula (147,2) nella quale il prodotto in $\mathbf{k}$ deve essere esteso soltanto ai valori $k < k_0$. Di conseguenza, anche la relazione fra $\Omega[\tilde{\eta}]$ e Ω è data dalla formula (147,3), dove si integra soltanto in $\eta_{\mathbf{k}}$ con $k < k_0$[1]).

Nell'intorno del punto di transizione il funzionale $\Omega[\tilde{\eta}]$ può essere sviluppato in serie di potenze della funzione $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$, e poiché questa è una funzione lentamente variabile, nello sviluppo ci si può limitare ai termini di ordine inferiore nelle derivate di questa funzione. Al tempo stesso, questo sviluppo deve tener conto del fatto stesso dell'esistenza di una transizione di fase, poiché il valore di

---

[1]) Per semplicità, riteniamo classica la grandezza fisica η. Questa ipotesi non ha importanza poiché la variabile di onde lunghe η è in ogni caso classica. Tuttavia per i sistemi quantistici è necessario che sia soddisfatta una condizione del tipo $\hbar k_0 u \ll T$, dove u è la velocità caratteristica di propagazione di oscillazioni del parametro d'ordine.

T_c è determinato dalle componenti di onde corte già escluse da $\tilde{\eta}$. Questo vuol dire che lo sviluppo di $\Omega\,[\tilde{\eta}]$ deve avere la forma (146,5)

$$\Omega\,[\tilde{\eta}] = \Omega_0 + \int [\alpha t \tilde{\eta}^2 + b\tilde{\eta}^4 + g\,(\nabla\tilde{\eta})^2 - h\tilde{\eta}]\,dV.$$

Finalmente, omettendo il segno $\sim$, otteniamo la seguente espressione del potenziale termodinamico Ω:

$$\Omega - \Omega_0 = -T \ln \int \exp\left(-\frac{H_{\text{eff}}}{T_c}\right) \prod_{k<k_0} V\,d\eta'_{\mathbf{k}}\,d\eta''_{\mathbf{k}}, \qquad (147,5)$$

dove

$$H_{\text{eff}} = \int [\alpha t \eta^2 + b\eta^4 + g\,(\nabla\eta)^2 - h\eta]\,dV \qquad (147,6)$$

funge da *operatore di Hamilton efficace* del sistema che subisce una transizione di fase.

Nel dominio di applicabilità della teoria di Landau le fluttuazioni sono piccole. Questo significa che nell'integrale statistico (147,5) hanno importanza i valori di η contenuti in uno stretto intervallo attorno al vettore $\eta = \bar{\eta}$ che minimizza l'operatore di Hamilton efficace. Calcolando l'integrale con il metodo del punto sella (sostituendo cioè l'esponente col suo sviluppo nell'intorno del minimo), dobbiamo tornare al potenziale termodinamico della teoria di Landau; pertanto i coefficienti dell'operatore di Hamilton efficace e del potenziale termodinamico della teoria di Landau devono coincidere. Ma le correzioni dovute alle fluttuazioni implicheranno una deviazione dal valore della temperatura T_c nella transizione rispetto al valore $T_c^{(0)}$ che figura nella (147,6) nella differenza $t = T - T_c^{(0)}$.

L'integrale (147,5) si calcola su un'infinità di variabili $\eta_{\mathbf{k}}$ (dopo aver espresso l'operatore di Hamilton efficace con una sostituzione di η (**r**) dalla (147,4) mediante queste variabili). Se questo integrale potesse essere calcolato, sarebbe cosí esplicitato il carattere della singolarità della funzione Ω (μ, T) nell'intorno del punto di transizione. Tuttavia questo è impossibile.

Nella formazione della singolarità hanno importanza le fluttuazioni con i vettori d'onda $k \sim 1/r_c$. Per $t \to 0$ il raggio di correlazione $r_c \to \infty$ cosicché sono essenziali i valori piccoli a piacere di k. È del tutto probabile che il carattere di questa singolarità non dipenda dalla grandezza del parametro del taglio k_0. Se si suppone che questa singolarità implichi la comparsa nel potenziale termodinamico di termini con potenze non intere della temperatura t e del campo h, l'affermazione fatta significa l'indipendenza da k_0 degli esponenti di queste potenze (dei cosiddetti *indici critici*).

Di qui deve derivare, a sua volta, l'indipendenza di questi esponenti dai valori concreti dei coefficienti b e g nell'operatore di Hamil-

ton efficace (e quindi da μ oppure P di cui sono funzioni). Infatti, il cambiamento $k_0 \to k_0/\lambda$ è equivalente al cambiamento di scala di misura delle coordinate ($\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$), e quindi questo ultimo non deve cambiare gli indici critici. D'altra parte, la trasformazione $\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$ cambia il coefficiente g nell'operatore di Hamilton efficace, senza cambiare il coefficiente b; pertanto gli indici critici non devono dipendere da g. Analogamente, sostituendo, contemporaneamente con la trasformazione $\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$, anche la variabile di integrazione continua $\eta \to \lambda\eta$, cambiamo b, senza cambiare g, e pertanto gli indici critici non dipendono da b (quanto al coefficiente α, il suo cambiamento è in generale inessenziale in quanto si elimina con un cambiamento appropriato di scala di t che non incide a priori sull'esponente della potenza).

C'è da aspettarsi quindi che gli indici critici saranno gli stessi per tutti i sistemi con un operatore di Hamilton efficace della forma (147,6). Tuttavia essi possono essere diversi se la simmetria del sistema è tale che (sempre con un solo parametro d'ordine) il termine quadratico rispetto alle derivate nell'operatore di Hamilton efficace abbia la forma piú generale (146,4).

Continuando questi ragionamenti, ci si può aspettare che, nei casi piú generali in cui un cambiamento di simmetria in una transizione è descritto da piú parametri d'ordine, gli indici critici dipendono solanto dalla struttura dell'operatore di Hamilton efficace e non dai valori concreti dei suoi coefficienti. Il concetto di struttura di un operatore di Hamilton comprende il numero e la forma di invarianti del quarto ordine (nonché i segni e le relazioni in forma di disuguaglianze fra i coefficienti degli invarianti) e la forma di termini quadratici nelle derivate rispetto ai parametri d'ordine. Ma questi problemi sono ancora quasi sconosciuti.

Infine, diciamo qualche parola sul calcolo dei termini successivi nello sviluppo della somma statistica (147,5-6) sulle potenze di b. Sia $h = 0$, $t > 0$; cosicché $\bar{\eta} = 0$; per $b = 0$ l'operatore di Hamilton efficace è

$$H_{\text{eff}}^{(0)} = V \sum_{k<k_0} (\alpha t + gk^2) \, |\eta_{\mathbf{k}}|^2; \tag{147,7}$$

esso si separa in somma di termini ciascuno dei quali dipende soltanto da uno degli $\eta_{\mathbf{k}}$; in questo caso, l'integrale statistico si calcola facilmente (vedi il problema). I termini ulteriori dello sviluppo (corrispondenti al fatto che si tiene conto delle « interazioni » fra le fluttuazioni con diversi $\mathbf{k}$) sono prodotti dei diversi $\eta_{\mathbf{k}}$ la cui media è presa in accordo con la distribuzione di Gauss $[\sim \exp(-H_{\text{eff}}^{(0)}/T_c)]$. Per tali integrali è valido un teorema secondo il quale il valore medio dei prodotti di piú $\eta_{\mathbf{k}}$ è pari alla somma di valori medi di coppie di fattori scelti in tutti i modi possibili fra quelli esistenti. Ciascun valore medio è la funzione di correlazione

delle fluttuazioni (nella rappresentazione **k**) e, quindi, il calcolo dei termini successivi nello sviluppo in b si riduce al calcolo di alcuni integrali dei prodotti delle funzioni di correlazione[1]). Avvicinandosi al punto di transizione, questi integrali divergono, ma è impossibile individuare fra essi un insieme di integrali divergenti « in modo piú forte » per poterlo sommare[2]).

Questa impostazione del problema suppone che il carattere della singolarità non dipenda dalla presenza nello sviluppo dell'operatore di Hamilton efficace in serie di potenze di η di termini di ordine superiore. Esistono validi argomenti per credere che sia effettivamente cosí, poiché tali termini conducono ad integrali che divergono piú debolmente che non gli integrali provenienti da un termine $\sim \eta^4$.

PROBLEMA

Determinare la prima correzione di fluttuazione al calore specifico nel dominio di applicabilità della teoria di Landau (*A. P. Levanjuk*, 1963).

Soluzione. Eseguiamo il calcolo per la fase simmetrica in assenza di campo. Nella prima approssimazione, l'operatore di Hamilton efficace è dato dall'espressione (147,7). Calcolando l'integrale statistico mediante la formula (147,5), si ottiene

$$\Omega-\Omega_0=-T_c\sum_{k<k_0}\ln\frac{\pi T}{(\alpha t+gk^2)}=T_cV\int_0^{k_0}\ln\frac{V(\alpha t+gk^2)}{\pi T}\,\frac{2\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3}$$

(l'integrazione si effettua sulla metà dello spazio **k** poiché $\eta_{\mathbf{k}}$ e $\eta_{-\mathbf{k}}$ sono indipendenti). Essendo una piccola correzione al potenziale Ω, questa espressione dà anche una correzione al potenziale Φ. Derivando due volte questa espressione rispetto a t, si ottiene la correzione al calore specifico

$$C_p-C_{p0}=\frac{T_c^2V\alpha^2}{4\pi^2}\int_0^\infty\frac{k^2\,dk}{(\alpha t+gk^2)^2}=\frac{T_c^2V\alpha^{3/2}}{16\pi g^{3/2}}\,\frac{1}{\sqrt{t}}. \qquad (1)$$

---

[1]) Il suddetto teorema gioca qui un ruolo analogo a quello del teorema di Vick nell'elettrodinamica quantistica, e alcuni termini della serie possono essere rappresentati da grafici analoghi ai diagrammi di Feynman. Per il calcolo delle somme statistiche mediante la « tecnica di diagrammi » cosí costruita vedi *A. Z. Patašinskij*, *V. L. Pokrovskij*, Fluktuatsionnaja teorija fazovykh perekhodov (Teoria fluttuazionale delle transizioni di fase), « Nauka », 1975.

[2]) È possibile fare questa operazione risolvendo un problema formale della transizione di fase nello spazio a quattro dimensioni (in questo caso, gli integrali divergono logaritmicamente per $t\to 0$). Su questa circostanza è basato il metodo proposto da *K. G. Wilson* (1971) per valutare gli indici critici: essi sono calcolati per il caso di uno spazio a « $4-\varepsilon$ dimensioni » (con ε piccolo), e poi il risultato è estrapolato a $\varepsilon=1$.

Richiedendo che questa correzione sia piccola rispetto al salto del calore specifico (143,8), torniamo alla condizione di applicabilità della teoria di Landau (146,15) nella forma

$$\alpha |t| \gg \frac{T_c^2 b^2}{32\pi^2 g^3}. \tag{2}$$

Si deve richiamare l'attenzione su un grande coefficiente numerico al denominatore dell'espressione al secondo membro della disuguaglianza.

§ 148. *Indici critici*

La teoria esistente delle transizioni di fase di seconda specie è basata su alcune ipotesi che, anche se non dimostrate rigorosamente, sono del tutto verosimili. È ovvio che la teoria parte dal fatto che queste ipotesi sono confermate da dati empirici, nonché dai risultati di calcoli numerici eseguiti su modelli semplici.

Questi dati permettono di ritenere che per $T \to T_c$ la derivata $\partial C_p/\partial T$ diventa sempre infinita e che, in molti casi, diventa infinito anche il calore specifico stesso C_p. Già partendo da questo fatto, si possono trarre alcune conclusioni circa il comportamento di alcune altre grandezze termodinamiche. Partiamo dall'ipotesi che diventi infinito il calore specifico stesso (*A. B. Pippard*, 1956).

Il fatto che $C_p = T\,(\partial S/\partial T)_P$ diventa infinito significa che l'entropia del corpo può essere rappresentata nella forma

$$S = S\,(T,\ P - P_c\,(T)),$$

dove $P = P_c\,(T)$ è l'equazione dei punti della curva di una transizione di fase nel piano P, T; la derivata di questa funzione rispetto al suo secondo argomento tende all'infinito per $P - P_c \to 0$. Indicando con l'apice la derivazione rispetto a questo argomento e conservando soltanto i termini divergenti, abbiamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -S'\,\frac{dP_c}{dT}, \qquad -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = S',$$

da cui

$$C_p = T_c\,\frac{dP_c}{dT}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{per} \quad T \to T_c, \tag{148,1}$$

cioè il coefficiente di dilatazione termica diventa infinito secondo la stessa legge che C_p.

Come è facile vedere, questa conclusione è basata sull'uguaglianza a zero della parte divergente della derivata di S lungo la curva dei punti di transizione. È naturale quindi che la formula (148,1) coincida formalmente con l'uguaglianza (143,10) (ottenuta derivando l'uguaglianza $\Delta S = 0$ lungo la stessa curva), differendosi da essa soltanto per l'assenza del segno Δ. Quindi, per analogia con la

(143,9), si può scrivere immediatamente un'altra relazione:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{dT_c}{dP} = \frac{C_P}{T_c}\left(\frac{dT_c}{dP}\right)^2 \tag{148,2}$$

vale a dire che anche la compressibilità isotermica diverge (ma la compressibilità adiabatica, in virtú della (16,14), resta finita). Per quanto riguarda il calore specifico C_v, esso resta finito e, come si vede dalla (143,14), non ha salto nel punto di transizione: poiché il secondo membro dell'uguaglianza (143,14) è nullo essendo infinita $(\partial V/\partial P)_T$, si ha anche $\Delta C_v = 0$ [1]). Si può dire lo stesso della derivata $(\partial P/\partial T)_V$; la sostituzione della (148,2) nella (16,10) mostra che sulla curva di transizione

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP_c}{dT}. \tag{148,3}$$

Sottolineiamo che i risultati ottenuti sono legati essenzialmente al fatto che i punti di transizione di fase di seconda specie costituiscono un'intera curva nel piano P, T (la pendenza di questa curva è finita).

Scriviamo la relazione fra la temperatura e il calore specifico nel dominio di fluttuazione nella forma

$$C_p \sim |t|^{-\alpha} \tag{148,4}$$

(dove di nuovo $t = T - T_c$). Vedremo piú avanti in questo paragrafo che ci sono motivi per cui si può supporre che i valori dell'esponente α siano gli stessi da entrambi i lati del punto di transizione (la stessa considerazione si estende agli esponenti che verranno introdotti piú avanti). È ovvio che i coefficienti di proporzionalità nella (148,4) sono invece distinti da entrambi i lati [2]).

La legge secondo la quale il valore di equilibrio del parametro d'ordine tende a zero nella fase asimmetrica si scrive

$$\eta \sim (-t)^\beta, \qquad \beta > 0. \tag{148,5}$$

Per definizione, l'esponente β si riferisce alla fase asimmetrica [3]).

Per descrivere le proprietà delle fluttuazioni stesse del parametro η, si introduce l'esponente ν che determina la dipendenza

[1]) L'impossibilità che C_v diverga sulla curva di transizione è evidente dal fatto che questo condurrebbe all'uguaglianza $C_v = T\,(dV_c/dT)^2\,(\partial P/\partial V)_T$ (cfr. la (143,14)) che è impossibile a priori, poiché C_v è positivo e $(\partial P/\partial V)_T$ negativa. Tuttavia il calore specifico C_v ha una derivata infinita sulla curva di transizione (vedi il problema).

[2]) Dato che la quantità di calore $\int C_p dT$ deve essere in ogni caso finita, si ha a priori $\alpha < 1$. Se tende all'infinito non il calore specifico stesso, bensí $\partial C_p/\partial T$, si ha $-1 < \alpha < 0$; l'espressione (148,4) determina allora soltanto la parte singolare del calore specifico: $C_p = C_{p0} + C_{p1}\,|\,t\,|^{-\alpha}$.

[3]) Per fissare le idee, supporremo qui e piú avanti che alla fase asimmetrica corrispondano le temperature $t < 0$.

del raggio di correlazione dalla temperatura:

$$r_c \sim |t|^{-\nu}, \quad \nu > 0, \tag{148,6}$$

e l'esponente ζ che determina la legge di decrescenza della funzione di correlazione con la distanza per $t = 0$:

$$G(r) \sim r^{-(d-2+\zeta)}, \tag{148,7}$$

dove d è la dimensione dello spazio ($d = 3$ per corpi ordinari). L'espressione (148,7) cosí scritta ha lo scopo di dare una definizione che si riferisce anche a transizioni di fase di seconda specie nei sistemi bidimensionali ($d = 2$). La legge (148,7) si riferisce anche a valori diversi da zero $|t| \ll T_c$, ma soltanto per le distanze $r \ll r_c$.

Gli esponenti delle potenze nelle leggi (148,4-7) si chiamano *indici critici*. È da sottolineare che l'approssimazione delle ulteriori relazioni fra gli indici critici non permetterebbe di distinguere i fattori logaritmici da quelli esponenziali. In questo senso, per esempio, un esponente nullo può corrispondere al fatto che una grandezza tende a un limite costante e che essa aumenta logaritmicamente.

Per descrivere le proprietà del corpo nel dominio di fluttuazione in presenza di un campo esterno h, si introducono altri indici. In presenza di un campo esterno h, si introducono altri indici. In questo caso, occorre distinguere i domini dei campi « deboli » da quelli « forti » nel senso indicato alla fine del § 144: $h \ll h_t$ o $h \gg h_t$, dove h_t è il valore del campo per cui il parametro $\eta_{\text{ind}} \sim \chi h$ indotto dal campo diventa dello stesso ordine che la grandezza caratteristica del parametro di ordine spontaneo $\eta_{\text{spon}}(t)$. Al dominio dei campi deboli si riferisce l'indice γ che determina la legge di variazione della suscettività:

$$\chi \sim |t|^{-\gamma}, \quad \gamma > 0. \tag{148,8}$$

Allo stesso dominio si possono riferire anche gli indici introdotti sopra: le leggi (148,4-6), determinate per l'ordine zero, si riferiscono, ovviamente, anche al caso di campi deboli.

Per il caso di campi forti introduciamo indici critici che determinano la dipendenza delle grandezze termodinamiche e del raggio di correlazione dal campo:

$$C_p \sim h^{-\varepsilon}, \tag{148,9}$$

$$\eta \sim h^{1/\delta} \quad (\delta > 0), \tag{148,10}$$

$$r_c \sim h^{-\mu} \quad (\mu > 0) \tag{148,11}$$

(per fissare le idee, poniamo $h > 0$)[1]).

[1]) Alla teoria di Landau corrispondono i seguenti valori degli indici critici:

$$\alpha = 0, \ \beta = 1/2, \ \gamma = 1, \ \delta = 3, \ \varepsilon = 0, \ \mu = 1/3, \ \nu = 1/2, \ \zeta = 0.$$

Il carattere universale delle leggi limite secondo le quali la sostanza si comporta nel dominio di fluttuazione nell'intorno del punto di transizione di fase di seconda specie nel senso in cui si è parlato nel paragrafo precedente comporta la stessa universalità degli indici critici. Cosí, c'è da aspettarsi che i loro valori siano gli stessi per tutte le transizioni con un cambiamento di simmetria che è descritto da un solo parametro d'ordine.

Gli indici critici sono legati mutuamente da alcune relazioni esatte. Parte di queste relazioni è quasi una conseguenza diretta delle definizioni dei diversi indici; iniziamo dalla deduzione di queste relazioni.

È stato detto al § 144, che l'inserimento di un campo esterno h smussa la transizione di fase secondo un determinato intervallo di temperature. Si può valutare la grandezza di questo intervallo t a partire dalla suddetta condizione $\eta_{\text{ind}}(h) \sim \eta_{\text{spon}}(t)$ intendendola ora come condizione su t per h dato. In accordo con la definizione (148,5) e con la (148,8) abbiamo

$$\eta_{\text{spon}} \sim |t|^{\beta}, \qquad \eta_{\text{ind}} = \chi h \sim h\,|t|^{-\gamma}$$

e, eguagliando le due grandezze, otteniamo

$$|t|^{\beta+\gamma} \sim h. \tag{148,12}$$

D'altra parte, si può valutare lo stesso intervallo di smussamento a partire dalla condizione che la parte del potenziale termodinamico riferita al campo $(-V\eta h)$ coincida in ordine di grandezza con il termine termico; questo ultimo è $\sim t^2 C_p$, poiché $C_p = -T\,\partial^2\Phi/\partial T^2$. Da cui ricaviamo $|t|^{2-\alpha-\beta} \sim h$ e, esprimendo h in funzione di t dalla (148,12), otteniamo l'uguaglianza

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \tag{148,13}$$

(*J. W. Essam*, *M. E. Fisher*, 1963).

Inoltre, utilizziamo la circostanza evidente che nell'estremità del dominio di smussamento di transizione (cioè sotto la condizione (148,12)) si può esprimere ogni grandezza termodinamica in funzione della temperatura t o del campo h. Quindi, per esempio, abbiamo qui

$$\eta \sim |t|^{\beta} \sim h^{1/\delta}$$

e, esprimendo h in funzione di t mediante la (148,12), otteniamo

$$\beta\delta = \beta + \gamma \tag{148,14}$$

(*B. Widom*, 1964). Allo stesso modo, partendo da due rappresentazioni del calore specifico C_p, otteniamo

$$\varepsilon(\beta + \gamma) = \alpha. \tag{148,15}$$

Le uguaglianze (148,14-15) legano mutuamente gli indici che determinano la dipendenza delle grandezze termodinamiche dalle temperature in campi deboli e la loro dipendenza da h in campi forti.

Un'uguaglianza analoga si ottiene allo stesso modo per gli indici che determinano il comportamento del raggio di correlazione[1])

$$\mu(\beta + \gamma) = \nu. \tag{148,16}$$

Infine, si può ottenere ancora una relazione maggiorando le espressioni nei membri della formula (146,13). In accordo con la (146,2) e la definizione (148,8) il quadrato medio della fluttuazione in un dato volume V è

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V = \frac{T_c\chi}{V} \backsim |t|^{-\nu}.$$

L'integrale della funzione di correlazione è determinato invece dal dominio dello spazio $\sim r_c^d$ in cui questa funzione è diversa essenzialmente da zero e, in base alla definizione (148,7), il suo ordine di grandezza è $\backsim r_c^{-(d-2+\zeta)}$. Pertanto la grandezza dell'integrale (nello spazio a d dimensioni) è

$$\backsim r_c^d \cdot r_c^{-(d-2+\zeta)} = r_c^{2-\zeta} \backsim |t|^{-\nu(2-\zeta)}.$$

Il confronto delle due espressioni conduce alla relazione

$$\nu(2 - \zeta) = \gamma. \tag{148,17}$$

Abbiamo ottenuto cosí cinque relazioni che legano mutuamente otto indici. Queste relazioni permettono, quindi, di esprimere tutti gli indici in funzione di tre variabili indipendenti.

In particolare, di qui si possono trarre le conclusioni già menzionate circa l'identità dei valori degli indici « di temperatura » α, γ, ν da entrambi i lati del punto di transizione. Infatti, se, per esempio, γ avesse valori diversi per $t > 0$ e $t < 0$, dalla (148,14) seguirebbe che anche l'indice δ dipende dal segno di t. Ma questo indice si riferisce a campi forti h che verificano soltanto la condizione $h \gg h_t$, indipendente dal segno di t, e pertanto anch'esso non può dipendere da questo segno (lo stesso si può anche dire degli altri due indici « di campo » ε e μ). Dalle relazioni (148,13) e (148,16) segue poi l'indipendenza degli indici α e ν dal segno di t.

I risultati ottenuti permettono di trarre alcune conclusioni circa le funzioni termodinamiche di un sistema, essendo arbitraria la relazione fra t e h. Illustriamo questo sull'esempio della funzione $\eta(t, h)$.

---

[1]) È da notare che dalle (148,14-16) derivano esplicitamente le relazioni

$$\beta\delta\varepsilon = \alpha, \quad \beta\delta\mu = \nu, \quad \varepsilon\nu = \alpha\mu.$$

Scriviamo questa funzione nella forma

$$\eta = h^{1/\delta} f\left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}, t\right)$$

(per P dato). La scelta del primo argomento della funzione f è determinata dalla condizione (148,12) che distingue i casi di campi deboli e forti (in accordo con la (148,14) abbiamo sostituito $\beta + \gamma = \beta\delta$); questo argomento assume tutti i valori da piccoli a grandi. Per quanto riguarda l'argomento t, esso è sempre piccolo nell'intorno del punto di transizione, e per ottenere il termine principale nella funzione $\eta(t, h)$, bisogna porre t pari a zero. Otteniamo quindi l'espressione

$$\eta(t, h) = h^{1/\delta} f\left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}\right), \quad h > 0, \tag{148,18}$$

dove f è la funzione di una sola variabile indipendente $x = t/h^{1/\beta\delta}$. L'espressione (148,18) è scritta per $h > 0$; data la simmetria del sistema rispetto al cambiamento contemporaneo del segno di h e di η, la formula per $h < 0$ si ricava dalla (148,18) con una semplice sostituzione $h \to -h$, $\eta \to -\eta$.

In campi forti ($x \ll 1$) deve verificarsi la legge limite (148,10); questo vuol dire che

$$f(x) = \text{costante per } x \to 0. \tag{148,19}$$

Inoltre, per $h \neq 0$ il parametro d'ordine è diverse da zero sia per $t > 0$ che per $t < 0$ e il punto $t = 0$ non presenta piú interesse fisico; questo significa che la funzione $f(x)$ è sviluppabile in serie di potenze intere di x.

In campi deboli, per $t < 0$ il parametro d'ordine si comporta secondo la legge (148,5), e per $t > 0$ deve essere $\eta = \chi h$ con χ dalla (148,8); dalle stesse condizioni troviamo che

$$f(x) \sim (-x)^{\beta} \text{ per } x \to -\infty; \quad f(x) \sim x^{-\gamma} \text{ per } x \to \infty. \tag{148,20}$$

Il concetto di campo debole suppone che $t \neq 0$. Per un dato valore di t diverso da zero il valore nullo del campo non è un punto singolare delle funzioni termodinamiche. Pertanto la funzione $\eta(t, h)$ per $t \neq 0$ è sviluppabile in serie di potenze intere della variabile h (e questo sviluppo è diverso per $t > 0$ e per $t < 0$). Ma una formulazione naturale di questa proprietà richiederebbe di scrivere $\eta(t, h)$ non nella forma (148,18), bensí in termini di una funzione di variabile $h/t^{\beta\delta}$.

Si possono applicare considerazioni analoghe anche alla funzione di correlazione delle fluttuazioni del parametro d'ordine. Cosí, in assenza di campo essa dipende, oltre che dalla distanza r, anche

dal parametro t. Nell'intorno del punto di transizione la funzione di correlazione $G(r;\, t)$ può però essere scritta nella forma

$$G(r;\, t) = \frac{1}{r^{d-2+\zeta}}\, g(rt^{\nu}), \tag{148,21}$$

cioè mediante una funzione di una sola variabile $x = rt^{\nu}$. Per $x \to 0$ questa funzione tende a un limite costante (in accordo con la definizione (148,7)), e per $x \to \infty$ si smorza esponenzialmente, e il raggio di correlazione, a seconda della temperatura, segue la legge (148,6).

PROBLEMA

Determinare la legge di variazione con la temperatura per $t \to 0$ della derivata $\partial C_v/\partial T$ se C_p tende all'infinito in accordo con la (148,4) con $\alpha > 0$.

Soluzione. Con maggiore approssimazione che non nelle (148,1-2) scriviamo per $t \to 0$

$$C_p = T_c \frac{dP_c}{dT} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + a,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP_c}{dT} + \frac{b}{T_c}\frac{dT_c}{dP},$$

dove a, b sono costanti. Sostituendo queste espressioni nella (16,9), otteniamo

$$C_v \approx a - b - \frac{b^2}{C_p}.$$

Se C_p cresce come $|t|^{-\alpha}$, allora $\partial C_v/\partial T \sim |t|^{-(1-\alpha)}$. Per $t = 0$ la funzione $C_v(t)$ ha un massimo in un punto angolare con la tangente verticale.

§ 149. *Invarianza di scala*

Le relazioni (148,13-17) non sono legate a una determinata ipotesi circa il carattere del quadro fluttuazionale nell'intorno del punto di transizione[1]). Ma le conclusioni ulteriori relative agli indici critici richiedono già che siano avanzate determinate ipotesi in merito.

È da notare che nella teoria entrano, in generale, due dimensioni caratteristiche che determinano la distribuzione spaziale delle fluttuazioni, cioè il raggio di correlazione r_c e la dimensione r_0 di una porzione del corpo in cui la fluttuazione quadratica media del parametro d'ordine è paragonabile al valore caratteristico di equilibrio dello stesso[2]). La disuguaglianza (146,14) che garantisce l'applicabilità della teoria di Landau si può scrivere come $r_c \gg r_0$ (infatti,

[1]) È naturale quindi che tutte queste relazioni siano soddisfatte anche nella teoria di Landau.

[2]) Si tratta, ovviamente, della distribuzione soltanto a distanze grandi rispetto alle dimensioni atomiche.

in accordo con le (146,13), (146,11) abbiamo nel volume $V \sim r_0^3$ $\langle(\Delta\eta)^2\rangle \sim T_c/gr_0$ e, uguagliando questa espressione alla grandezza $\eta^2 \sim \alpha \mid t \mid/b$, troviamo $r_0 \sim T_c b/g\alpha \mid t \mid$; il confronto con r_c nella (146,12) conduce alla condizione (146,15)). Per $t \to 0$ r_0 cresce piú rapidamente che non r_c, e alla frontiera del dominio di Landau essi si eguagliano. Un'ipotesi fondamentale circa un dominio di fluttuazione (determinato dalla disuguaglianza inversa alla (146,15)) consiste nella assenza in esso, in generale, di un qualsiasi parametro piccolo nella teoria. In particolare, deve essere dappertutto $r_0 \sim r_c$ cosicché r_c risulta l'unica dimensione a caratterizzare le fluttuazioni. Questa ipotesi si chiama ipotesi di invarianza di scala (*L. Kadanoff*, 1966; *A. Z. Patašinskij*, *V. L. Pokrovskij*, 1966).

Per la valutazione delle fluttuazioni nel volume $V \sim r_c^3$ si può utilizzare la formula (146,2)[1]). Sostituendo nella condizione

$$\frac{T_c\chi}{V} \sim \eta^2, \tag{149,1}$$

il volume $V \sim r_c^d$ ed esprimendo poi tutte le grandezze χ, r_c, η mediante le potenze di t in accordo con le definizioni degli indici critici, otteniamo l'uguaglianza $\nu d - \gamma = 2\beta$ ossia, tenendo conto della (148,13).

$$\nu d = 2 - \alpha. \tag{149,2}$$

Aggiungendo questa relazione a quelle ottenute nel § 148, possiamo esprimere tutti gli indici critici già in funzione di due variabili indipendenti[2]).

La richiesta di invarianza di scala permette di ottenere uniformemente, in generale, tutte le relazioni fra gli indici critici. A tale scopo diamo anzitutto una definizione piú formale di questa condizione.

Supponiamo che la scala di tutte le distanze spaziali cambi per uno stesso fattore: $\mathbf{r} \to \mathbf{r}/u$ con u costante. Allora l'invarianza di scala consiste nell'affermazione che si può cambiare la scala di misura delle grandezze t, h, η in modo tale che tutte le relazioni della teoria restino invariate. In altre parole, si possono scegliere in questo modo gli esponenti Δ_t, Δ_h, Δ_η (che si chiamano *dimensioni di scala*) nelle trasformazioni

$$t \to tu^{\Delta_t}, \quad h \to hu^{\Delta_h}, \quad \eta \to \eta u^{\Delta_\eta} \text{ per } \mathbf{r} \to \mathbf{r}/u \tag{149,3}$$

tali che i fattori in u scompaiano da tutte le relazioni.

---

[1]) Ricordiamo che scritta cosí (espressa cioè in funzione della suscettività χ) questa formula ha un carattere generale e non è legata alle ipotesi della teoria di Landau (vedi la nota alla pag. 518).

[2]) Nella teoria di Landau l'invarianza di scala non esiste (e pertanto l'uguaglianza (149,2) non è valida).

In particolare, un cambiamento di scala spaziale deve condurre allo stesso cambiamento del raggio di correlazione delle fluttuazioni ($r_c \to r_c/u$); quindi sarà garantita l'invarianza dell'espressione asintotica della funzione di correlazione ($\sim \exp(-r/r_c)$). In accordo con le definizioni (148,6) e (148,11) per $h = 0$ il raggio di correlazione è $r_c =$ costante $t^{-\nu}$, e per $t = 0$ $r_c =$ costante$\cdot h^{-\mu}$. Eseguendo la trasformazione (149,3) e richiedendo che i coefficienti in queste espressioni restino invariati, otteniamo

$$\Delta_t = \frac{1}{\nu}, \quad \Delta_h = \frac{1}{\mu}. \tag{149,4}$$

Consideriamo, inoltre, la variazione del potenziale termodinamico per una variazione infinitesima del campo h. In accordo con la (144,2) abbiamo

$$d\Phi = -V\eta dh$$

(per $t =$ costante e, come sempre, $P =$ costante). In una trasformazione di scala il volume $V \to V/u^d$; richiedendo che l'espressione $d\Phi$ resti invariata, cioè che

$$Vu^{-d} \cdot \eta u^{\Delta_\eta} \cdot dh u^{\Delta_h} = V\eta\, dh,$$

otteniamo

$$\Delta_\eta = d - \Delta_h = d - \frac{1}{\mu}. \tag{149,5}$$

Le dimensioni Δ_t, Δ_h, Δ_η sono espresse quindi in funzione dei due indici critici μ e ν. La condizione di invarianza di scala delle relazioni ulteriori conduce già all'espressione degli altri indici critici in funzione di questi due.

Richiediamo che siano invarianti le « equazioni di stato » del sistema, cioè l'espressione del parametro d'ordine in funzione della temperatura e del campo: $\eta = \eta(t, h)$. Questo significa che deve essere

$$\eta(tu^{\Delta_t}, hu^{\Delta_h}) = u^{\Delta_\eta}\eta(t, h).$$

La soluzione di questa equazione funzionale ha la forma

$$\eta(t, h) = h^{\Delta_\eta/\Delta_h} f\left(\frac{t}{h^{\Delta_t/\Delta_h}}\right) = h^{\mu d - 1} f\left(\frac{t}{h^{\mu/\nu}}\right). \tag{149,6}$$

Si possono applicare considerazioni analoghe anche al potenziale termodinamico $\Phi(t, h)$ (e piú precisamente alla sua parte singolare che indicheremo ancora con Φ). Essendo grandezza additiva, il potenziale termodinamico totale del corpo è proporzionale

al suo volume. Pertanto la condizione della sua invarianza in una trasformazione di scala si scrive come segue:

$$\frac{1}{u^d}\Phi(tu^{\Delta_t}, hu^{\Delta_h}) = \frac{1}{u^d}\Phi(tu^{1/\nu}, hu^{1/\mu}) = \Phi(t, h),$$

da cui

$$\Phi(t, h) = h^{d\mu}\varphi\left(\frac{t}{h^{\mu/\nu}}\right). \tag{149,7}$$

Le funzioni f e φ nelle (149,6-7) sono ovviamente legate mutuamente, poiché $-\partial\Phi/\partial h = \eta V$. Le espressioni (149,6-7) sono scritte qui per $h > 0$; data la simmetria dell'operatore di Hamilton efficace rispetto alla sostituzione $h \to -h$, $\eta \to -\eta$, le formule per $h < 0$ si ricavano dalle (149,6-7) mediante la stessa sostituzione[1]).

Nelle considerazioni ulteriori partiremo dalla formula (149,7). Come è stato già detto nei riguardi della (148,18), per un dato h diverso da zero le funzioni termodinamiche non hanno singolarità in t e quindi possono essere sviluppate in serie di potenze intere di questa variabile. Questo significa che nel caso in cui $h \neq 0$ e $t \to 0$ la funzione $\varphi(x)$ nella (149,7) si sviluppa in serie di potenze intere della variabile $x = t/h^{\mu/\nu}$. I primi termini di questo sviluppo danno

$$\Phi(t, h) \backsim h^{\mu d}\left[1 + c_1\frac{t}{h^{\mu/\nu}} + c_2\frac{t^2}{h^{2\mu/\nu}} + \ldots\right], \tag{149,8}$$

dove c_1, c_2 sono dei coefficienti costanti. Richiedendo ora che il parametro d'ordine e il calore specifico calcolati come

$$\eta = -\frac{1}{V}\frac{\partial\Phi}{\partial h}, \quad C_p \approx -T_c\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}$$

si comportino per $t \to 0$ secondo le leggi $\eta \backsim h^{1/\delta}$ e $C_p \backsim h^{-\varepsilon}$ (corrispondenti al caso di un campo forte), otterremo due relazioni fra gli indici critici:

$$(\mu d - 1)\delta = 1, \quad \mu\left(\frac{2}{\nu} - d\right) = \varepsilon;$$

è facile provare che esse derivano effettivamente dalle relazioni già note e ricavate prima con un altro metodo.

Sia ora t un valore diverso da zero; allora le grandezze termodinamiche non hanno singolarità passando per il valore nullo della variabile h, e la funzione $\Phi(t, h)$ è sviluppabile quindi in serie di

[1]) Ricordiamo ancora una volta che nell'operatore di Hamilton efficace η figura come variabile di integrazione continua nell'integrale statistico. Nelle formule termodinamiche, invece, con η si intende il valore di equilibrio del parametro d'ordine dato dalla derivata $\partial\Phi/\partial h$ (o $\partial\Omega/\partial h$) del potenziale termodinamico determinato in base all'integrale statistico. La simmetria dell'operatore di Hamilton efficace conduce, ovviamente, alla simmetria analoga nelle relazioni termodinamiche.

potenze intere di h. Questo significa che per $h \to 0$ e $t \neq 0$ lo sviluppo della funzione $\varphi(x)$ in serie di potenze della variabile $1/x = h^{\mu/\nu}/t$ deve avere la forma

$$\varphi(x) \backsim x^{\nu d}[1 + c_1 x^{-\nu/\mu} + c_2 x^{-2\nu/\mu} + \ldots];$$

il fattore $x^{\nu d}$ compensa la potenza non intera $h^{d\mu}$, e la variabile dello sviluppo $x^{-\nu/\mu} \backsim h$. Tuttavia lo sviluppo è diverso per $t > 0$ e per $t < 0$. Per $t > 0$ il potenziale $\Phi(t, h)$ contiene soltanto le potenze intere di h, poiché la derivata $-\partial\Phi/\partial h = V\eta$ deve essere (nella fase simmetrica) una funzione dispari di h:

$$\Phi \backsim t^{\nu d}\left[1 + c_2 \frac{h^2}{t^{2\nu/\mu}} + \ldots\right], \quad t > 0, \quad h \to 0. \tag{149,9}$$

Per $h \to 0$ il calore specifico deve comportarsi secondo la legge $t^{-\alpha}$, e il parametro d'ordine secondo la legge $\eta = \chi h \backsim h t^{-\gamma}$ (corrispondente al caso di un campo debole); è facile vedere che le relazioni che di qui si ricavano sono equivalenti a quelle già note. Se invece la temperatura t è negativa, lo sviluppo di $\Phi(t, h)$ per $h \to 0$ contiene tutte le potenze intere di h:

$$\Phi \backsim (-t)^{\nu d}\left[1 + c_1 \frac{h}{(-t)^{\nu/\mu}} + c_2 \frac{h^2}{(-t)^{2\nu/\mu}} + \ldots\right], \quad t < 0, \quad h \to 0 \tag{149,10}$$

(con coefficienti c_1, c_2 ovviamente diversi)[1]. È facile provare che per un parametro dell'ordine spontaneo (indipendente da h) si ottiene la legge richiesta $(-t)^{\beta}$.

Della trasformazione del raggio di correlazione si è parlato sopra. Non resta altro che considerare la funzione di correlazione delle fluttuazioni del parametro η per $t \to 0$ e richiedere l'invarianza di scala dell'espressione

$$G(r) = \text{costante} \cdot r^{-(d-2+\zeta)} \quad (t = 0).$$

Occorre ritenere allora che le grandezze fluttuanti η (r) si trasformano indipendentemente nei diversi punti dello spazio allo stesso modo come il valore medio di η[2]). Allora la funzione di correlazione si trasforma come $G \to G u^{2\Delta_\eta}$, e si ottiene la condizione

$$d + 2 - \frac{2}{\mu} = \zeta. \tag{149,11}$$

[1]) Se la (149,10) si riferisce, per esempio, a campi $h > 0$, la formula per $h < 0$ si ottiene da essa mediante la sostituzione $h \to -h$. Ricordiamo (vedi § 144) che per $t < 0$ gli stati nei campi di segno contrario si riferiscono alle « fasi » fisicamente identiche che si distinguono per il segno del parametro d'ordine (sia spontaneo che indotto dal campo); per $h \to 0$ queste due fasi si trovano in mutuo equilibrio.

[2]) È importante che si tratti di distanze r, piccole rispetto al raggio di correlazione, ma grandi, fra l'altro, rispetto alle distanze interatomiche.

Questa relazione è la conseguenza di quelle già note.

Per concludere, ci soffermiamo sui valori numerici degli indici critici. Dai dati sperimentali e dai risultati di calcoli numerici risulta che (nel caso tridimensionale) gli indici α e ζ sono sufficientemente piccoli: $\alpha \sim 0{,}1$, $\zeta \sim 0{,}05$. Nella prima riga della tabella riprodotta sotto sono dati i valori degli altri indici che si ottengono ponendo $\alpha = \zeta = 0$ ($d = 3$). Nella seconda riga sono dati i valori che si ottengono accettando per α e ζ la loro maggiorazione secondo il metodo di Wilson menzionato al § 147 (per transizioni che vengono descritte dall'operatore di Hamilton efficace (147,6) con un parametro d'ordine)[1])

α	β	γ	δ	ε	μ	ν	ζ
0	1/3	4/3	5	0	2/5	2/3	0
0,08	0,33	1,26	4,8	0,05	0,40	0,64	0,04

(149,12)

§ 150. *Punti isolati e punti critici di una transizione continua*

Separando le fasi di simmetria diversa, la curva (sul diagramma P, T) di transizioni di fase di seconda specie non può, ovviamente, terminare semplicemente in un certo punto. Essa può tuttavia trasformarsi in una curva di transizioni di fase di prima specie. Il punto in cui una curva si trasforma in un'altra si può chiamare *punto critico delle transizioni di fase di seconda specie*; in un certo senso, questo punto è analogo a un punto critico ordinario (il punto K nella fig. 66; in questa e nelle figure successive le curve continue e le curve tratteggiate rappresentano, rispettivamente, curve dei punti di transizioni di fase di prima e di seconda specie)[2]).

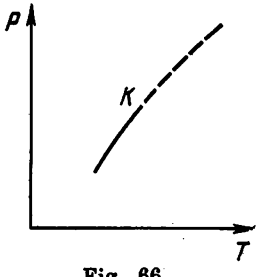

Fig. 66

Nell'ambito della teoria di Landau le proprietà di una sostanza nell'intorno di un tale punto possono essere studiate con lo stesso metodo di sviluppo in serie di potenze del parametro d'ordine esposto al § 143 (*L. D. Landau*, 1935).

Nello sviluppo (143,3) il punto critico è determinato dall'uguaglianza a zero dei due coefficienti $A(P, T)$ e $B(P, T)$ (finché $A = 0$ e $B > 0$, abbiamo a che fare con una transizione di seconda specie, cosicché la curva di queste transizioni termina soltanto laddove B cambia di segno). Perché il corpo sia stabile nel

[1]) Ricordiamo che secondo la maggiorazione ottenuta con questo metodo l'indice α passa per lo zero, quando il parametro d'ordine ha due componenti, e diventa negativo quando il numero di componenti è maggiore di due (per gli operatori di Hamilton efficaci dipendenti soltanto dalla somma dei quadrati $\eta^2 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \ldots$).

[2]) Nella letteratura questo punto si chiama anche *punto tricritico*.

punto di transizione è necessario che scompaia identicamente un termine del quinto ordine[1]) e che sia positivo un termine del sesto ordine. Partiamo quindi dallo sviluppo

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + \\ + B(P, T)\eta^4 + D(P, T)\eta^6, \qquad (150,1)$$

e nel punto critico abbiamo $A_{cr} = 0$, $B_{cr} = 0$, $D_{cr} > 0$.

Nella fase asimmetrica la minimizzazione del potenziale termodinamico dà

$$\eta^2 = \frac{1}{3D}\left[-B + \sqrt{B^2 - 3AD}\right]. \qquad (150,2)$$

Per l'entropia $S = -\partial\Phi/\partial T$ di questa fase abbiamo, omettendo i termini di potenza superiore in η: $S = S_0 - a\eta^2$, dove $a = \partial A/\partial T$. Derivando ancora una volta, troviamo il calore specifico dove è scritto soltanto il termine nel quale il denominatore si annulla nel punto critico.

$$C_p = \frac{Ta^2}{2\sqrt{B^2 - 3AD}}, \qquad (150,3)$$

Introduciamo la temperatura $T_0 = T_0(P)$ per la quale $B^2 - 3AD = 0$; è evidente che per $P = P_{cr}$ T_0 coincide con T_{cr}. Il primo termine dello sviluppo di $B^2 - 3AD$ in serie di potenze di $T - T_0$ è

$$B^2 - 3AD = -3a_0D_0(T - T_0). \qquad (150,4)$$

Nell'intorno del punto critico la differenza $T_c(P) - T_0(P)$ è un infinitesimo del secondo ordine; infatti, per $T = T_c(P)$ si ha $A = 0$ e pertanto la differenza è

$$T_c(P) - T_0(P) = -\frac{B^2}{3a_0D_0}, \qquad (150,5)$$

cioè per $P \to P_{cr}$ essa tende a zero come B^2.

Sostituendo la (150,4) nella (150,3), troviamo

$$C_p = \left(\frac{T^2a^3}{12D}\right)_{cr}^{1/2} \frac{1}{\sqrt{T_0 - T}} \qquad (150,6)$$

(con la stessa approssimazione si può prendere il coefficiente in questa formula per T_{cr} anziché per T_0). Il calore specifico della fase asimmetrica cresce quindi avvicinandosi al punto critico come $(T_0 - T)^{-1/2}$.

---

[1]) Cioè è impossibile comporre invarianti del quinto ordine mediante i parametri $\eta_1, \eta_2 \ldots$

Per gli stati sulla curva stessa di transizioni di seconda specie abbiamo, ponendo nella (150,3) $A = 0$ (o sostituendo la (150,5) nella (150,6)),

$$C_p^{(\mathrm{II})} = \frac{T_{\mathrm{cr}} a_{\mathrm{cr}}^2}{2B}. \tag{150,7}$$

La grandezza B si annulla nel punto critico e nel suo intorno è proporzionale a $T - T_{\mathrm{cr}}$ (o a $P - P_{\mathrm{cr}}$).

Determiniamo ora il calore specifico della fase asimmetrica sulla curva di transizioni di prima specie, ma sempre nell'intorno del punto critico. Nei punti di questa curva si trovano in mutuo equilibrio due diverse fasi: simmetrica e asimmetrica. Il valore del parametro η nella seconda fase è dato dalla condizione di equilibrio $\Phi(\eta) = \Phi_0$, e deve essere contemporaneamente $\partial\Phi/\partial\eta = 0$. Sostituendo Φ dalla (150,1), si ottiene

$$A + B\eta^2 + D\eta^4 = 0, \qquad A + 2B\eta^2 + 3D\eta^4 = 0,$$

da cui

$$\eta^2 = -\frac{B}{2D}, \tag{150,8}$$

e sostituendo di nuovo questa espressione nell'equazione $\Phi(\eta) = \Phi_0$, si ottiene

$$4AD = B^2. \tag{150,9}$$

È l'equazione della curva di transizioni di prima specie.

Il calore specifico della fase asimmetrica su questa curva si ottiene sostituendo semplicemente la (150,9) nella (150,3):

$$C_p^{(\mathrm{I})} = \frac{T_{\mathrm{cr}}^2 a_{\mathrm{cr}}^2}{|B|}. \tag{150,10}$$

Confrontando con la (150,7), si vede che il calore specifico sulla curva di transizioni di prima specie è il doppio del calore specifico sulla curva di transizioni di seconda specie essendo la stessa la distanza dal punto critico. Il calore di transizione dalla fase asimmetrica in quella simmetrica è

$$q = T_{\mathrm{cr}}(S_0 - S) = \left(\frac{aT}{2D}\right)_{\mathrm{cr}} |B|. \tag{150,11}$$

Mostriamo ancora che la curva di transizioni di prima specie si congiunge nel punto critico con la curva di transizioni di seconda specie senza rottura. Sulla prima curva la derivata dT/dP è determinata dalla condizione

$$2D\,dA + 2A\,dD - B\,dB = 0$$

che si ottiene derivando l'equazione (150,9). L'equazione della

curva di transizioni di seconda specie è $A = 0$, cosicché dT/dP è determinata dalla condizione $dA = 0$. Ma nel punto critico $A = 0$, $B = 0$, e le due condizioni coincidono, cosicché dT/dP non ha salto. Analogamente si può vedere che la derivata seconda d^2T/dP^2 subisce un salto.

Sappiamo già che la teoria di Landau sulla quale sono basate le conclusioni qui esposte è inapplicabile in prossimità della curva di transizioni di seconda specie. È da notare, però, che le condizioni di applicabilità di questa teoria migliorano avvicinandosi al punto critico, il che si vede già dalla disuguaglianza (146,15) in cui come secondo membro entra B. È ovvio che l'uguaglianza a zero di B non significa che le correzioni di fluttuazione siano assenti completamente nel punto critico. Risulta tuttavia che questa uguaglianza a zero implica la scomparsa di correzioni principali (esponenziali) in prossimità della curva di transizioni. Le correzioni restanti hanno un carattere logaritmico e fanno sí che i risultati della teoria fluttuazionale differiscono dai risultati della teoria di Landau soltanto per potenze del logaritmo della distanza dal punto critico. In particolare, dT/dP è sempre continua nel punto critico.

Soffermiamoci poi (sempre nell'ambito della teoria di Landau) su alcune proprietà dei punti di intersezione delle curve di transizioni di fase di prima e di seconda specie.

La simmetria della fase asimmetrica in una transizione di fase di seconda specie è determinata (come è stato mostrato al § 145) dalla minimizzazione dei termini del quarto ordine nello sviluppo di Φ come funzioni dei coefficienti $\gamma_i = \eta_i/\eta$. Ma questi termini dipendono anche da P e da T, e pertanto può risultare che in diversi punti della curva di transizione la fase asimmetrica ha una simmetria diversa. In questo caso, abbiamo a che fare con l'intersezione della curva di transizione di seconda specie (la curva AC nella fig. 67) con la curva di transizione di prima specie (la curva BD). Il dominio I è la fase simmetrica, e i gruppi di simmetria delle fasi II e III sono sottogruppi del gruppo di simmetria della fase I. Tuttavia essi non sono, in generale, sottogruppi reciproci e pertanto la curva BD che separa queste fasi è la curva di transizione di prima specie. Nel punto B tutte e tre le fasi sono identiche[1]).

Nella fig. 68 è rappresentato il tipo possibile di intersezione di piú curve di transizioni di seconda specie. Se I è la fase piú simmetrica, allora i gruppi di simmetria delle fasi II e III sono sottogruppi del gruppo di simmetria della fase I. Il gruppo di simmetria della fase IV è un sottogruppo contemporaneamente dei gruppi di simmetria delle fasi II e III[2]).

---

[1]) Le correzioni di fluttuazione possono, probabilmente, condurre alla comparsa nel punto B di una singolarità: punto angolare delle curve AB e CB.

[2]) Il punto di intersezione nella fig. 67 si chiama nella letteratura *punto bicritico*, e quello nella fig. 68 *punto tetracritico*.

Infine, resta da considerare il caso in cui i termini del terzo ordine nello sviluppo del potenziale termodinamico non si annullano identicamente. In questo caso, la condizione di esistenza del punto di transizione di fase continua richiede che si annullino assieme

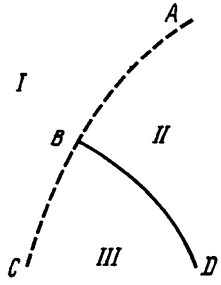

Fig. 67

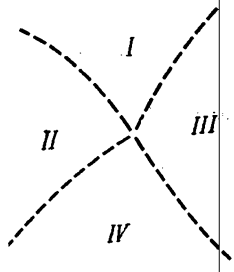

Fig. 68

ai coefficienti A (P, T) anche i coefficienti C_α (P, T) negli invarianti del terzo ordine nello sviluppo (145,6). È evidente che questo è possibile soltanto se esiste in tutto un solo invariante del terzo ordine; in caso contrario, si otterrebbero piú di due equazioni per due variabili P e T. In presenza di un solo invariante del terzo ordine le due equazioni A $(P, T) = 0$ e C $(P, T) = 0$ determinano le

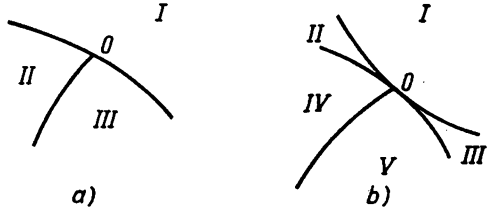

Fig. 69

coppie corrispondenti dei valori P, T, cioè i punti di transizione di fase continua sono dei punti isolati.

Essendo isolati, questi punti devono essere disposti in modo determinato sull'intersezione delle curve (nel piano P, T) di transizioni di fase di prima specie. Poiché tali punti isolati di transizione continua non sono stati ancora osservati sperimentalmente, non faremo qui uno studio particolareggiato e ci limiteremo soltanto ad indicare i risultati[1]).

---

[1]) Vedi *L. D. Landau*, ŽETF 7, 19 (1937) (Opere scelte, articolo 29, Pergamon Press, 1965).

Il tipo piú semplice è rappresentato nella fig. 69,*a*. La fase I gode di una simmetria piú alta, e le fasi II e III di quella piú bassa; la simmetria delle fasi II e III è la stessa, e queste fasi si distinguono soltanto per il segno di η. Nel punto di transizione continua (il punto O nella fig. 69) tutte e tre le fasi diventano identiche.

Nei casi piú complicati, nel punto di transizione continua sono in contatto due (come nella fig. 69, *b*) o piú curve di transizioni di fase di prima specie. La fase I è la piú simmetrica, e le altre sono meno simmetriche; la simmetria delle fasi II e III (e delle fasi IV e V) è la stessa, e queste fasi si distinguono soltanto per il segno di η.

§ 151. *Transizione di fase di seconda specie in un reticolo a due dimensioni*

L'impossibilità di dare una definizione teorica degli indici critici in forma generale conferisce un interesse particolare allo studio del modello semplice che permette di ottenere una soluzione analitica esatta del problema di una transizione di fase di seconda specie. Questo è un determinato modello di un reticolo bidimensionale per il quale il problema della transizione di fase è stato risolto per la prima volta da *L. Onsager* (1944)[1]).

Il modello in esame è un reticolo piano quadrato composto di N nodi in ciascuno dei quali si trova un « dipolo » il cui asse è perpendicolare al piano del reticolo. Il dipolo può avere due orientazioni opposte, cosicché il numero totale di configurazioni possibili di dipoli nel reticolo è pari a 2^N[2]). Per descrivere le diverse configurazioni, procediamo nel seguente modo. Facciamo corrispondere a ciascun nodo del reticolo (con coordinate numeriche intere k, l) la variabile σ_{kl} che assume due valori ± 1, corrispondenti a due orientazioni possibili del dipolo. Se si tiene conto soltanto dell'interazione fra dipoli vicini, l'energia della configurazione può essere scritta nella forma

$$E(\sigma) = -J \sum_{k,\, l=1}^{L} (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \qquad (151,1)$$

L è il numero di nodi nello spigolo del reticolo che supponiamo come un grande quadrato; $N = L^2$[3]). Il parametro J determina

[1]) Il metodo iniziale applicato da Onsager era molto complicato. La soluzione del problema è stata successivamente semplificata da alcuni autori. Il metodo che sarà applicato piú avanti (nel quale sono utilizzate alcune idee di *M. Kac* e *J. C. Ward*, 1952) appartiene a *N. V. Vdovičenko* (1964).

[2]) Nella letteratura questo modello è noto sotto il nome di modello di Ising, anche se è stato introdotto originariamente da *W. Lenz* (1920) e studiato da *E. Ising* (1925) per il caso unidimensionale (in cui non esiste transizione di fase).

[3]) È ovvio che il numero L è supposto macroscopicamente grande, e nel seguito si trascurano dappertutto gli effetti ai limiti (legati a proprietà particolari dei nodi in prossimità dei bordi del reticolo).

l'energia di interazione fra una coppia di dipoli vicini, pari a $-J$ e a $+J$, rispettivamente, per le orientazioni uguali e opposte dei dipoli. Supporremo che $J > 0$. Allora la configurazione « completamente polarizzata » (ordinata) nella quale tutti i dipoli sono orientati in uno stesso verso gode di energia minore. Questa configurazione è realizzata allo zero assoluto, e all'aumentare della temperatura il grado di ordine decresce per annullarsi nel punto di transizione in cui le due orientazioni di ciascun dipolo diventano equiprobabili.

Per determinare le grandezze termodinamiche, bisogna calcolare la somma statistica

$$Z = \sum_{(\sigma)} e^{-E(\sigma)/T} = \sum_{(\sigma)} \exp\left\{\theta \sum_{k,\,l} (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l})\right\}, \qquad (151,2)$$

estesa a tutte le 2^N configurazioni possibili (abbiamo posto $\theta = J/T$). Osserviamo che

$$\exp(\theta\sigma_{kl}\sigma_{k'l'}) = \operatorname{ch}\theta + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'}\operatorname{sh}\theta = \operatorname{ch}\theta\,(1 + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'}\operatorname{th}\theta),$$

ed è facile convincersene sviluppando i due membri dell'uguaglianza in serie di potenze di θ e tenendo conto che, per ogni k, l si ha $\sigma_{kl}^2 = 1$. Pertanto l'espressione (151,2) si può riscrivere come segue:

$$Z = (1 - x^2)^{-N} S, \qquad (151,3)$$

dove

$$S = \sum_{(\sigma)} \prod_{k,\,l=1}^{L} (1 + x\sigma_{kl}\sigma_{kl+1})\,(1 + x\sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \qquad (151,4)$$

e si è posto $x = \operatorname{th}\theta$.

Nella (151,4) sotto il segno di somma figura un polinomio nelle variabili x e σ_{kl}. Poiché ogni nodo (k, l) è legato a quattro nodi vicini, le potenze di ciascuna σ_{kl} possono assumere nel polinomio valori da 0 a 4. Dopo la sommatoria su tutte le $\sigma_{kl} = \pm 1$ i termini contenenti le potenze dispari di σ_{kl} si annullano, cosicché un contributo non nullo sarà dato soltanto da termini contenenti le potenze 0, 2 e 4 di σ_{kl}. Poiché $\sigma_{kl}^0 = \sigma_{kl}^2 = \sigma_{kl}^4 = 1$, ogni termine del polinomio contenente tutte le variabili σ_{kl} a potenze pari darà un contributo alla somma, proporzionale al numero di configurazioni totale 2^N.

A ciascun termine del polinomio si può far corrispondere univocamente un insieme di linee (« legami ») congiungenti alcune coppie di nodi vicini del reticolo. Cosí, ai grafici rappresentati nella fig. 70

corrispondono i seguenti termini del polinomio:

a) $x^2\sigma_{kl}\sigma^2_{k+1,\,l}\sigma_{k+1,\,l-1}$,

b) $x^8\sigma^2_{kl}\sigma^2_{k+1,\,l}\sigma^2_{k+1,\,l-1}\sigma^4_{k,\,l-1}\sigma^2_{k,\,l-2}\sigma^2_{k-1,\,l-1}\sigma^2_{k-1,\,l-2}$,

c) $x^{10}\sigma^2_{kl}\sigma^2_{k+1,\,l}\sigma^2_{k+1,\,l-1}\sigma^2_{k,\,l-1}\sigma^2_{k-2,\,l-1}\sigma^2_{k-1,\,l-1}\sigma^2_{k-1,\,l-2}\sigma^2_{k-1,\,l-3}\times$
$\times\,\sigma^2_{k-2,\,l-3}\sigma^2_{k-2,\,l-2}$.

A ciascuna linea del grafico corrisponde il fattore x, e a ciascun suo estremo il fattore σ_{kl}.

Il fatto che un contributo non nullo alla somma statistica proviene soltanto dai termini del polinomio contenenti tutte le σ_{kl} a potenze pari significa geometricamente che in ciascun nodo del

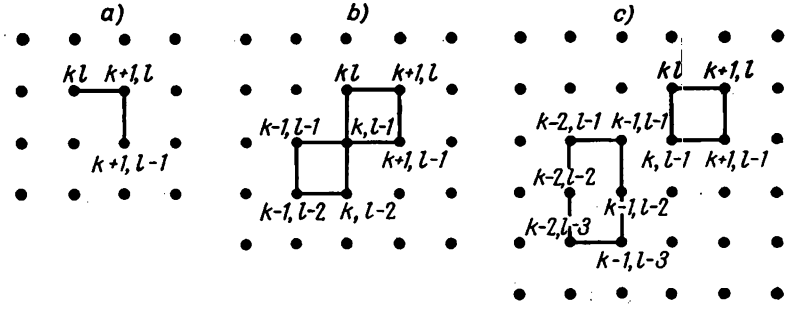

Fig. 70

grafico devono terminare o 2 o 4 legami. In altre parole, la sommatoria è estesa soltanto a grafici chiusi, essendo ammissibile un'autointersezione nei nodi (come nel nodo $(k,\ l-1)$ nella fig. 70, *b*).

La somma S può quindi essere scritta nella seguente forma:

$$S = 2^N \sum_r x^r g_r, \tag{151,5}$$

dove g_r è il numero di grafici chiusi (« maglie ») composti di un numero (pari) r di legami; ogni grafico a piú legami (come quello della fig. 70, *c*) viene considerato come uno solo.

Il calcolo ulteriore va eseguito in due tappe: 1) la somma sui grafici di un dato tipo si trasforma in una somma su tutti i grafici chiusi (maglie) possibili, 2) la somma ottenuta si calcola analogamente al problema del « viaggiatore errante » per un punto del reticolo.

Considereremo ogni grafico come un insieme di una o piú maglie. Per i grafici senza autointersezione una tale rappresentazione è evidente; per esempio, il grafico della fig. 70, *c* è un insieme di due

maglie. Per i grafici con autointersezione una tale decomposizione è non univoca; una stessa figura può essere composta di un numero diverso di maglie a seconda del modo in cui è stata costruita. Questo è illustrato dalla fig. 71 che dà tre modi di rappresentazione del grafico della fig. 70, *b* in forma di una o due maglie senza autointersezione o in forma di una maglia con autointersezione. Analogamente si può passare in tre modi diversi ogni intersezione su grafici piú complicati.

È facile vedere che la somma (151,5) si può estendere a tutti gli insiemi possibili di maglie se, cacolando il numero di grafici g_r, ciascuno di essi è preso con il segno $(-1)^n$, dove n è il numero totale

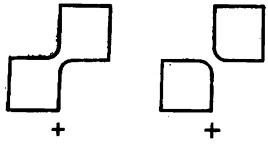

Fig. 71

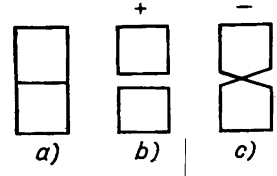

Fig. 72

di autointersezioni nelle maglie del dato insieme. Infatti, con un tale calcolo tutti i termini superflui della somma scompaiono automaticamente. Cosí, i tre grafici della fig. 71 entreranno rispettivamente con il segno +, +, —, cosicché due di essi si elideranno reciprocamente e resterà, come doveva, un solo termine nella somma. Nella nuova somma figureranno anche i grafici con « legami ripetuti» di cui un esempio semplice è rappresentato dalla fig. 72, *a*. Questi grafici fanno parte dei grafici inammissibili (ad alcuni nodi converge un numero dispari di legami: tre), ma, come c'era da aspettarsi, essi scompaiono dalla somma: costruendo maglie corrispondenti a un tale grafico, ogni legame comune può essere percorso in due modi, e cioè senza intersezione (come nella fig. 72,*b*) o con autointersezione (fig. 72, *c*), e gli insiemi delle maglie ottenute entreranno nella somma con segno contrario e si elimineranno reciprocamente. Inoltre, si può fare a meno della necessità di tener conto esplicitamente del numero di intersezioni, se si utilizza la proprietà geometrica ben nota: l'angolo di rotazione totale della tangente durante l'aggiramento di una maglia piana è pari a $2\pi\,(l+1)$ dove l è un intero (positivo o negativo) la cui parità coincide con quella del numero ν di autointersezioni della maglia. Quindi, se a ciascun nodo nella maglia (con un angolo di rotazione in esso $\varphi = 0, \pm\pi/2$) si fa corrispondere il fattore $e^{i\varphi/2}$, dopo l'aggiramento di tutta la maglia il prodotto di questi fattori darà $(-1)^{\nu+1}$. Per un insieme di piú (s) maglie si otterrà il fattore $(-1)^{n+s}$, dove $n = \sum\nu$.

Quindi, si può non tener conto del numero di intersezioni se si prende ciascun nodo nella maglia con un peso $e^{i\varphi/2}$ e se si introduce per tutto il grafico (insieme delle maglie) ancora il fattore $(-1)^s$ (per compensare lo stesso fattore $(-1)^{n+s}$).

Indichiamo con f_r la somma su tutte le maglie solitarie di lungezza r (cioè composte di r legami), ciascuna maglia entra con un fattore $e^{i\varphi/2}$ per ciascun nodo. La somma su tutte le coppie di maglie con il numero totale r di legami sarà

$$\frac{1}{2!}\sum_{r_1+r_2=r} f_{r_1}f_{r_2}$$

(il fattore 1/2! tiene conto del fatto che in una permutazione degli indici r_1, r_2 si ottiene la stessa coppia di maglie), e analogamente per una terna di maglie, ecc. La somma S assume quindi la forma

$$S=\sum_{s=0}^{\infty}(-1)^s\frac{1}{s!}\sum_{r_1r_2,\ldots=1}^{\infty} x^{r_1+\ldots+r_s}f_{r_1}\ldots f_{r_s}.$$

Poiché S comprende gli insiemi di maglie con una lunghezza qualsiasi $r_1+r_2+\ldots$, nella somma interna i numeri r_1, r_2, ... assumono indipendentemente tutti i valori da 1 a ∞[1]. Pertanto

$$\sum_{r_1,\ldots r_s} x^{r_1+\ldots+r_s}f_{r_1}\ldots f_{r_s}=\Big(\sum_{r=1}^{\infty}x^rf_r\Big)^s,$$

e S si riduce alla forma

$$S=\exp\Big(-\sum_{r=1}^{\infty}x^rf_r\Big). \qquad (151,6)$$

Qui termina la prima tappa del calcolo.

Per il seguito è opportuno legare a ciascun nodo del reticolo quattro direzioni d'uscita possibili enumerandole con un indice speciale $\nu = 1, 2, 3, 4$, per esempio, secondo la regola

$$\begin{array}{ccccc} & & 2 & & \\ & & \uparrow & & \\ 3 & \leftarrow & \cdot & \rightarrow & 1 \\ & & \downarrow & & \\ & & 4 & & \end{array}$$

Introduciamo la grandezza ausiliaria $W_r(k, l, \nu)$ che è la somma su tutte le transizioni possibili di lunghezza r che congiunge un nodo iniziale dato k_0, l_0, ν_0 con il nodo k, l, ν (come sempre, ciascun legame entra con il fattore $e^{i\varphi/2}$, dove φ è il cambiamento

[1]) Le maglie con un numero di nodi maggiore di N non danno un contributo alla somma in quanto contengono necessariamente legami ripetuti.

di direzione passando al legame seguente); l'ultimo passo che conduce al nodo k, l, ν non deve essere eseguito dalla direzione indicata con la freccia ν[1]). Cosí definita $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$ è la somma su tutte le maglie uscenti dal punto k_0, l_0 nella direzione ν_0 e tornanti allo stesso punto. È evidente che

$$f_r = \frac{1}{2r} \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0). \tag{151,7}$$

Infatti, a secondo e a primo membro figura la somma su tutte le maglie solitarie, ma in $\sum W_r$ ciascuna maglia entra $2r$ volte, poiché questa maglia può essere aggirata in due direzioni opposte e si riferisce a ciascuno dei suoi r nodi presi come punti iniziali.

Dalla definizione di $W_r(k, l, \nu)$ derivano le relazioni ricorrenti seguenti:

$$\begin{aligned}
W_{r+1}(k, l, 1) &= W_r(k-1, l, 1) + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l-1, 2) + 0 + \\
&\qquad + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l+1, 4), \\
W_{r+1}(k, l, 2) &= e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1, l, 1) + W_r(k, l-1, 2) + \\
&\qquad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1, l, 3) + 0, \\
W_{r+1}(k, l, 3) &= 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l-1, 2) + W_r(k+1, l, 3) + \\
&\qquad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l+1, 4), \\
W_{r+1}(k, l, 4) &= e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1, l, 1) + 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1, l, 3) + \\
&\qquad + W_r(k, l+1, 4).
\end{aligned} \tag{151,8}$$

Il modo in cui sono costruite queste relazioni è evidente; cosí, si può arrivare al punto k, l, 1 eseguendo l'ultimo $(r+1)$-esimo passo da sinistra, dal basso o dall'alto, ma non da destra; i coefficienti di W_r provengono dai fattori $e^{i\varphi/2}$.

Indichiamo con Λ la matrice dei coefficienti del sistema di equazioni (151,8) (con tutti i k, l) scritte nella forma

$$W_{r+1}(k, l, \nu) = \sum_{k'l'\nu'} \Lambda(kl\nu \mid k'l'\nu') W_r(k', l', \nu').$$

Il modo in cui sono costruite queste equazioni permette di far corrispondere a questa matrice l'immagine di un punto « errante » passo a passo nel reticolo con una « probabilità di transizione »

[1]) È ovvio che le $W_r(k, l, \nu)$ dipendono, di fatto, soltanto dalle differenze $k - k_0$, $l - l_0$.

in un passo da un nodo all'altro, uguale all'elemento corrispondente della matrice Λ; i suoi elementi sono, di fatto, diversi da zero soltanto quando k o l varia di 0 o di ± 1, vale a dire che per ogni passo il punto attraversa solo un legame. È evidente che la « probabilità di transizione » di lunghezza r sarà determinata dalla matrice Λ^r. In particolare, le componenti diagonali di questa matrice danno la « probabilità» del punto di tornare al nodo di partenza dopo aver aggirato la maglia di lunghezza r, cioè che esse coincidano con le $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$. Pertanto

$$\operatorname{Tr}\Lambda^r = \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0).$$

Confrontando con la (151,7), otteniamo

$$f_r = \frac{1}{2r}\operatorname{Tr}\Lambda^r = \frac{1}{2r}\sum_i \lambda_i^r,$$

dove λ_i sono gli autovalori della matrice Λ. Sostituendo questa espressione nella (151,6) e cambiando l'ordine della sommatoria su i e su r, otteniamo

$$S = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_i \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r} x^r \lambda_i^r\right\} =$$

$$= \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_i \ln(1 - x\lambda_i)\right\} = \prod_i \sqrt{1 - x\lambda_i}. \qquad (151,9)$$

La matrice Λ è facilmente diagonalizzabile rispetto agli indici k, l mediante il passaggio a un'altra rappresentazione con l'aiuto della trasformazione di Fourier:

$$W_r(p, q, \nu) = \sum_{k, l=0}^{L} e^{-\frac{2\pi i}{L}(pk+ql)} W_r(k, l, \nu). \qquad (151,10)$$

Passando in entrambi i membri delle equazioni (151,8) alle componenti di Fourier, ciascuna delle equazioni conterrà $W_r(p, q, \nu)$ soltanto con gli indici uguali p, q, vale a dire che la matrice Λ è diagonale rispetto a p, q. Per p, q dati i suoi elementi sono

$$\Lambda(pq\nu \mid pq\nu') = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{-q} & 0 & \alpha\varepsilon^{q} \\ \alpha\varepsilon^{-p} & \varepsilon^{-q} & \alpha^{-1}\varepsilon^{p} & 0 \\ 0 & \alpha\varepsilon^{-q} & \varepsilon^{p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{q} \\ \alpha^{-1}\varepsilon^{-p} & 0 & \alpha\varepsilon^{p} & \varepsilon^{q} \end{pmatrix},$$

dove $\alpha = e^{i\pi/4}$, $\varepsilon = e^{2\pi i/L}$.

Per p, q dati un calcolo semplice dà

$$\prod_{i=1}^{4} (1 - x\lambda_i) =$$

$$= \mathrm{Det}\,(\delta_{\nu\nu'} - x\Lambda_{\nu\nu'}) = (1+x^2)^2 - 2x\,(1-x^2)\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right).$$

Di qui in accordo con le (151,3) e (151,9) otteniamo finalmente la somma statistica

$$Z = 2^N (1-x^2)^{-N} \prod_{p,\,q=0}^{L} \Big[(1+x^2)^2 - 2x\,(1-x^2) \times$$

$$\times \left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right)\Big]^{1/2}. \qquad (151,11)$$

Il potenziale termodinamico è[1])

$$\Phi = -T\ln Z = -NT\ln 2 + NT\ln(1-x^2) -$$

$$-\frac{1}{2}T\sum_{p,\,q=0}^{L} \ln\Big[(1+x^2)^2 - 2x\,(1-x^2)\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right)\Big]$$

o, passando dalla sommatoria all'integrazione,

$$\Phi = -NT\ln 2 + NT\ln(1-x^2) -$$

$$-\frac{NT}{2\,(2\pi)^2}\int_0^{2\pi}\!\!\int \ln\left[(1+x^2)^2 - 2x\,(1-x^2)\,(\cos\omega_1 + \cos\omega_2)\right] d\omega_1\, d\omega_2$$

(151,12)

(ricordiamo che $x = \mathrm{th}\,(J/T)$).

Passiamo allo studio di questa e pressione. La funzione $\Phi\,(T)$ ha un punto singolare per il valore di x per cui l'argomento del logaritmo sotto il segno di integrale può annullarsi. Come funzioni di ω_1, ω_2 questo argomento è minimo per $\cos\omega_1 = \cos\omega_2 = 1$, ed è uguale a

$$(1+x^2)^2 - 4x\,(1-x^2) = (x^2 + 2x - 1)^2.$$

Questa espressione ha un minimo, in cui essa si annulla, soltanto per un valore (positivo) $x = x_c = \sqrt{2} - 1$; la temperatura corrispondente T_c ($\mathrm{th}\,\frac{J}{T_c} = x_c$) sarà il punto di transizione di fase.

---

[1]) Nel modello in esame la temperatura incide soltanto sull'ordine dell'orientazione dei dipoli e non sulla distanza fra essi (il « coefficiente di dilatazione termica » del reticolo è nullo). In questo caso non è importante se si tratti dell'energia libera o del potenziale termodinamico.

Lo sviluppo di $\Phi(t)$ in serie di potenze di $t = T - T_c$ nell'intorno del punto di transizione contiene, oltre a una parte regolare, anche un termine singolare. Ci interessa qui soltanto questo ultimo (la parte regolare sarà semplicemente sostituita con il suo valore per $t = 0$). Per trovare questo termine, sviluppiamo l'argomento del logaritmo nella (151,12) nell'intorno del suo minimo in serie di potenze di ω_1, ω_2 e t, e dopo questa operazione l'integrale diventa

$$\int_0^{2\pi}\int \ln\left[c_1 t^2 + c_2\left(\omega_1^2 + \omega_2^2\right)\right] d\omega_1\, d\omega_2,$$

dove c_1, c_2 sono costanti. Integrando troviamo finalmente che nell'intorno del punto di transizione il potenziale termodinamico ha la forma

$$\Phi \approx a + \frac{1}{2} b (T - T_c)^2 \ln|T - T_c|, \tag{151,13}$$

dove a, b sono altre costanti ($b > 0$). Il potenziale stesso è continuo nel punto di transizione, e il calore specifico diventa infinito secondo la legge

$$C \approx -bT_c \ln|T - T_c|, \tag{151,14}$$

simmetrica da entrambi i lati del punto di transizione.

Nel modello in esame da parametro d'ordine η funge il momento di dipolo medio in un nodo (polarizzazione spontanea del reticolo), diverso da zero sotto il punto di transizione e nullo sopra il punto. Si può anche determinare la dipendenza di questa grandezza dalla temperatura; nell'intorno del punto di transizione il parametro d'ordine tende a zero secondo la legge

$$\eta = \text{costante}\,(T_c - T)^{1/8} \tag{151,15}$$

(*L. Onsager*, 1947)[1].

La funzione di correlazione è definita come il valore medio del prodotto delle fluttuazioni del momento di dipolo in due nodi del reticolo. Il raggio di correlazione risulta tendente all'infinito per $T \to T_c$ secondo la legge $1/|T - T_c|$, e nel punto stesso $T = T_c$ la funzione di correlazione decresce con la distanza secondo la legge

$$\langle \Delta\sigma_{kl} \Delta\sigma_{mn} \rangle \backsim \left[(k-m)^2 + (l-n)^2\right]^{-1/8}.$$

Questi risultati, cosí come i risultati della soluzione del problema delle proprietà dello stesso modello nel campo esterno, dimostrano che il suo comportamento nell'intorno del punto di transizione

---

[1]) Il metodo relativamente semplice di soluzione di questo problema è dato da *N. V. Vdovičenko*, ŽETF 48, 526 (1965).

di fase soddisfa le condizioni dell'ipotesi di invarianza di scala. Allora gli indici critici assumono i seguenti valori:

$$\alpha = 0,\ \beta = 1/8,\ \gamma = 7/4,\ \delta = 15,\ \varepsilon = 0,\quad \mu = 8/15,\ \nu = 1,\ \zeta = 1/4 \tag{151,16}$$

(l'indice ζ è determinato in base alla (148,7) con $d = 2$)[1].

§ 152. *Teoria del punto critico di Van der Waals*

È stato già rilevato al § 83 che il punto critico di transizione di fase fra liquido e gas è un punto singolare per le funzioni termodinamiche della sostanza. La natura fisica di questa singolarità è simile alla natura della singolarità nei punti di transizione di fase di seconda specie; cosí come nell'ultimo caso essa è legata a un aumento delle fluttuazioni del parametro d'ordine: avvicinandosi al punto critico aumentano le fluttuazioni della densità della sostanza. Questa analogia nella natura fisica conduce anche ad una determinata analogia nella descrizione matematica possibile dei due fenomeni di cui si parlerà al paragrafo seguente.

Tuttavia, consideriamo preliminarmente quale premessa indispensabile una descrizione di fenomeni critici basata sul trascurare le fluttuazioni. In questa teoria (analoga all'approssimazione di Landau nella teoria delle transizioni di fase di seconda specie) le grandezze termodinamiche della sostanza (come funzioni delle variabili V e T) sono supposte prive di singolarità, cioè sviluppabili in serie di potenze di piccole variazioni di queste variabili. Tutti i risultati ulteriori esposti in questo paragrafo sono quindi conseguenza del solo fatto che la derivata $(\partial P/\partial V)_T$ si annulla[2].

Esplicitiamo anzitutto le condizioni di stabilità della sostanza per

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{152,1}$$

Nel dedurre le disuguaglianze termodinamiche al § 21 siamo partiti dalla condizione (21,1), dalla quale è stata ricavata la disuguaglianza (21,2) verificabile per le condizioni (21,3-4). Al caso (152,1), che ora ci interessa, corrisponde un caso particolare delle condizioni di estremo, quando nella (21,4) figura il segno di uguaglianza:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial S}\right)^2 = 0. \tag{152,2}$$

---

[1]) Ricordiamo (nota alla pag. 528) che in termini degli indici critici ad un aumento logaritmico corrisponde l'esponente nullo.

[2]) Come funzioni delle variabili P, T le grandezze termodinamiche hanno allora una singolarità, poiché lo jacobiano della trasformazione delle variabili $\partial(P, T)/\partial(V, T)$ si annulla.

A seconda dei valori di δS e δV la forma quadratica (21,2) può essere ora sia positiva che nulla; pertanto il problema di minimo della grandezza $E - T_0 S + P_0 V$ richiede uno studio particolare.

È evidente che dobbiamo studiare proprio il caso in cui nella (21,2) figura il segno di uguaglianza:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\delta V)^2 = 0, \qquad (152,3)$$

Tenendo conto della (152,2), possiamo riscrivere questa uguaglianza come segue:

$$\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta V\right)^2 = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}}\left[\delta\frac{\partial E}{\partial S}\right]^2 = \frac{C_v}{T}(\delta T)^2 = 0.$$

L'uguaglianza (152,3) significa quindi che dobbiamo considerare le deviazioni dall'equilibrio a temperatura costante ($\delta T = 0$).

A temperatura costante la disuguaglianza iniziale (21,1) assume la forma $\delta F + P\,\delta V > 0$. Sviluppando δF in serie di potenze di δV e tenendo conto che è supposto $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, otteniamo

$$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 + \ldots < 0.$$

Affinché questa disuguaglianza sia valida per ogni δV, deve essere[1])

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \qquad (152,4)$$

Passiamo ora allo studio dell'equazione di stato della sostanza nell'intorno del punto critico. Al posto delle variabili T e V è piú comodo allora utilizzare le variabili T e n, dove n è la densità del numero di particelle (numero di particelle nell'unità di volume). Introduciamo anche le notazioni

$$t = T - T_{\text{cr}}, \quad p = P - P_{\text{cr}}, \quad \eta = n - n_{\text{cr}}. \qquad (152,5)$$

Con queste variabili le condizioni (152,1) e (152,4) si scrivono

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \eta^3}\right)_t > 0 \quad \text{per} \quad t = 0. \qquad (152,6)$$

Limitandoci ai primi termini dello sviluppo in piccoli t e η' scriviamo la dipendenza della pressione dalla temperatura e dalla

---

[1]) È da notare che il caso in cui nella (21,3) figura il segno di uguaglianza è qui impossibile, poiché sarebbe violata la condizione (21,4). Neanche è possibile l'uguaglianza a zero contemporaneamente di ambedue le espressioni (21,3) e (21,4): se alle condizioni di uguaglianza a zero di $(\partial P/\partial V)_T$ e di $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ si aggiunge ancora una condizione, si avranno tre equazioni con due variabili non aventi soluzioni comuni.

densità nella forma

$$p = bt + 2at\eta + 4B\eta^3 \qquad (152,7)$$

con a, b, B costanti. In questo sviluppo non esistono termini $\sim\eta$ e $\sim\eta^2$ in virtú delle due prime condizioni (152,6), e in virtú della terza si ha $B > 0$. Per $t > 0$ tutti gli stati di un corpo omogeneo sono stabili (non avviene separazione in fasi in nessun punto), cioè deve essere $(\partial p/\partial\eta)_t > 0$ per tutti gli η; ne segue che $a > 0$. Si può non scrivere i termini dello sviluppo $\sim t\eta^2$ e $\sim t^2\eta$ in quanto piccoli rispetto al termine $\sim t\eta$; per quanto riguarda il termine $t\eta$, esso deve essere lasciato poiché figura nella derivata

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\eta}\right)_t = 2at + 12B\eta^2. \qquad (152,8)$$

che sarà importante piú avanti.

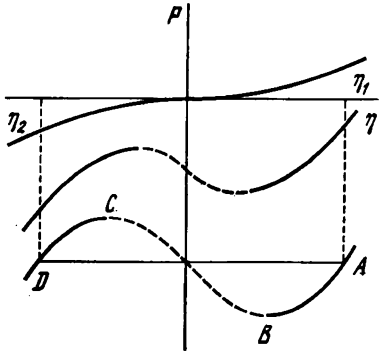

Fig. 73

L'espressione (152,7) determina le isoterme di una sostanza omogenea nell'intorno del punto critico (fig. 73). Queste isoterme hanno la forma analoga a quella di Van der Waals (fig. 19). Per $t < 0$ esse hanno un minimo e un massimo, e alla transizione di equilibrio di liquido in gas corrisponde un segmento di retta orizzontale (AD sull'isoterma inferiore) tracciato in accordo con la condizione (84,2). Intendendo in questa condizione con V il volume molecolare

$$v = \frac{1}{n} \sim \frac{1}{n_{cr}} - \frac{\eta}{n_{cr}^2}, \qquad (152,9)$$

scriviamo la condizione nella forma

$$\int_A^D \eta\, dp = \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta \left(\frac{\partial p}{\partial\eta}\right)_t d\eta = 0. \qquad (152,10)$$

Sostituita nella (152,8) questa condizione conduce ai seguenti valori della densità delle due fasi che si trovano in mutuo equilibrio:

$$\eta_1 = -\eta_2 = \sqrt{\frac{-at}{2B}}. \qquad (152,11)$$

Quanto alle densità η_1' e η_2' corrispondenti alle frontiere dei domini metastabili (i punti B e C nella fig. 73), esse sono date dalla

condizione $(\partial p/\partial\eta)_t = 0$ da cui troviamo[1])

$$\eta_1' = -\eta_2' = \sqrt{\frac{-at}{6B}}. \qquad (152,12)$$

La sostituzione (152,11) riduce a zero la somma degli ultimi due termini nella (152,7). Pertanto

$$p = bt \quad (t < 0) \qquad (152,13)$$

è l'equazione della curva di equilibrio del liquido e del vapore nel piano p, t (e pertanto $b > 0$)[2]). In accordo con l'equazione di Clapeyron — Clausius (82,2), nell'intorno del punto critico il calore di evaporazione è

$$q \approx bT_{\text{cr}} \frac{\eta_1 - \eta_2}{n_{\text{cr}}^2}. \qquad (152,14)$$

Dalla (152,11) segue pertanto che per $t \to 0$ questo calore tende a zero secondo la legge

$$q \backsim \sqrt{-t}. \qquad (152,15)$$

Dalla formula (16,10) segue che nel punto critico, oltre che si annulla $(\partial p/\partial\eta)_t$, diventa infinito il calore specifico C_p. Tenendo conto della (152,8), troviamo che

$$C_p \backsim \frac{1}{at + 6B\eta^2}. \qquad (152,16)$$

In particolare, per gli stati sulla curva di equilibrio abbiamo $\eta \backsim \sqrt{-t}$ e pertanto $C_p \backsim (-t)^{-1}$.

Infine, consideriamo nell'ambito della teoria esposta le fluttuazioni della densità nell'intorno del punto critico. Le formule indispensabili a tale scopo sono state già ottenute al § 116, e per poterle applicare bisogna stabilire la forma della grandezza ΔF_{tot} che è la variazione dell'energia libera totale del corpo in una deviazione dall'equilibrio.

Scriviamo ΔF_{tot} nella forma

$$\Delta F_{tot} = \int (F - \overline{F})\, dV,$$

dove F è l'energia libera riferita all'unità di volume, e $\overline{F}$ il suo valore medio, costante lungo il corpo. Sviluppiamo $F - \overline{F}$ in serie di potenze della fluttuazione della densità $\Delta n = n - \overline{n}$ (o, che è lo stesso, $\Delta\eta = \eta - \overline{\eta}$) a temperatura costante. Il primo termine

[1]) Nella teoria che tiene conto delle singolarità delle grandezze termodinamiche sulla frontiera degli stati metastabili, in generale, non esiste nessuna curva BC.

[2]) Per $t > 0$ l'equazione (152,13) determina l'isocora critica, curva di densità costante ($\eta = 0$) passante per il punto critico.

dello sviluppo è proporzionale a Δn e, integrando sul volume, si annulla, essendo costante il numero di particelle totale nel corpo. Il termine del secondo ordine è [1])

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_T (\Delta n)^2 = \frac{1}{2n_{\text{cr}}}\left(\frac{dP}{\partial \eta}\right)_t (\Delta n)^2.$$

Oltre a questo termine che si annulla nel punto critico stesso, si deve tener conto anche di un altro termine del secondo ordine in Δn, legato al fatto che il corpo è eterogeneo con densità fluttuante. Senza ripetere i ragionamenti già citati al § 146, indichiamo immediatamente che questo è un termine quadratico nelle derivate prime di Δn rispetto alle coordinate; in un mezzo isotropo un tale termine non può essere altro che il quadrato del gradiente. Otteniamo quindi un'espressione della forma[2])

$$\Delta F_{\text{tot}} = \int \left\{ \frac{1}{2n_{\text{cr}}}\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t (\Delta n)^2 + g\left(\frac{\partial \Delta n}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 \right\} dV. \qquad (152,17)$$

Sostituendo ora Δn nella forma della serie di Fourier (116,9), riduciamo questa espressione alla (116,10) con la funzione

$$\varphi(k) = \frac{1}{n_{\text{cr}}}\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t + 2gk^2 = \frac{2}{n_{\text{cb}}}(at + 6B_\eta^{-2}) + 2gk^2$$

e dopo, in accordo con la (116,14), troviamo la trasformata di Fourier della funzione di correlazione richiesta

$$\nu(k) = \frac{T}{2}[at + 6B_\eta^{-2} + gn_{\text{cr}}k^2]^{-1} \qquad (152,18)$$

(essendo piccolo il denominatore di questa espressione, si può trascurare il termine 1 in (νk)). Questa formula è completamente analoga alla (146,8). Pertanto la funzione di correlazione $\nu(r)$ nella rappresentazione delle coordinate ha la stessa forma (146,11) con il raggio di correlazione

$$r_c = \left(\frac{gn_{\text{cr}}}{at + B\overline{\eta}^2}\right)^{1/2}. \qquad (152,19)$$

In particolare, sulla isocora critica ($\overline{\eta} = 0$): $r_c \backsim t^{-1/2}$.

[1]) Poiché l'energia libera F si riferisce a un dato volume (unitario) della sostanza e non a un numero di particelle dato, allora $(\partial F/\partial n)_T = \mu$. La derivata seconda è

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T$$

(poiché per T = costante, si ha $d\mu = v\,dP$, dove $v = 1/n$ è il volume molecolare).

[2]) Il fatto che ΔF_{tot} è espressa nella forma dell'integrale di una funzione di un punto del corpo (e non di una funzione di due punti, come nell'espressione generale (116,8)) è legato all'ipotesi di una variazione lenta di Δn, cioè si considerano le componenti di onde lunghe delle fluttuazioni della densità.

§ 153. *Teoria fluttuazionale del punto critico*

Le formule ottenute al paragrafo precedente permettono di stabilire una determinata analogia fra la descrizione termodinamica delle proprietà della sostanza nell'intorno del punto critico e nell'intorno dei punti di transizione di fase di seconda specie.

A tale scopo, considereremo prima, nello spirito della teoria di Landau, η non come una funzione di P e T, ma come una variabile indipendente il cui valore di equilibrio si stabilisce minimizzando un certo potenziale termodinamico $\Phi(P, T, \eta)$. Questo ultimo deve essere scelto tale che questa minimizzazione conduca effettivamente all'equazione di stato esatta (152,7). Questa condizione è soddisfatta dall'espressione[1])

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + \frac{N}{n_{\mathrm{cr}}^2}\left[-(p - bt)\eta + at\eta^2 + B\eta^4\right]. \qquad (153,1)$$

Confrontando la (153,1) con la (144,3), vediamo ora che esiste un'analogia fra la descrizione della transizione di fase di seconda specie in un campo esterno nella teoria di Landau e la descrizione del punto critico fra il liquido e il gas nella teoria di Van der Waals. Nel secondo caso, il ruolo di parametro d'ordine è giocato dalla variazione della densità della sostanza $\eta = n - n_{\mathrm{cr}}$, e il ruolo di campo esterno dalla differenza

$$h = p - bt. \qquad (153,2)$$

Se $\Phi(t, h)$ è il potenziale termodinamico del corpo nell'intorno del punto di transizione di fase di seconda specie (per un valore fissato della pressione), l'espressione $\Phi(t, p - bt)$ darà la forma del potenziale termodinamico della sostanza nell'intorno del punto critico. Quanto detto al § 146 sul modo di passaggio dal potenziale Φ al potenziale Ω si riferisce a tutti i casi, cosicché l'analogia resta anche per il potenziale Ω nei due problemi.

È stato mostrato al § 147 come si può passare dal potenziale termodinamico Ω nella teoria di Landau all'operatore di Hamilton efficace descrivente una transizione di fase nella teoria fluttuazionale esatta. Pertanto l'analogia indicata permette di supporre che anche le leggi di comportamento delle grandezze termodinamiche nell'intorno del punto critico coincidano (con un appropriato cambiamento del significato di η e h) con le leggi limite nel dominio fluttuazionale

---

[1]) Per i ragionamenti ulteriori, il coefficiente inessenziale, che precede la parentesi quadra, è scelto tale che dopo la minimizzazione l'espressione (153,1) si trasformi in potenziale regolare $\Phi(P, T)$.

Può sembrare strana l'assenza di simmetria rispetto a p e t nella (153,1) che si manifesta quando è assente un termine con p nel coefficiente di η^2. In realtà, il termine contenente η^2 esiste soltanto se il coefficiente $p - bt$ di η è piccolo; in questo caso, possiamo scrivere a uguale diritto $at\eta^2$ o $ap\eta^2/b$.

della transizione di fase di seconda specie in un campo esterno (descritto da un solo parametro d'ordine).

È da sottolineare immediatamente che una tale identificazione può avere a priori soltanto un carattere approssimato. Nella teoria delle transizioni di fase basata sull'operatore di Hamilton efficace (147,6) si verifica una simmetria esatta rispetto alle trasformazioni $h \to -h$, $\eta \to -\eta$ (legata all'assenza identica del termine del terzo ordine $\sim\eta^3$). Nella teoria del punto critico, invece, una tale simmetria è soltanto approssimata; l'assenza nella (153,1) (e pertanto anche nell'operatore di Hamilton efficace) di termini che violano questa simmetria è dovuta al fatto che questi termini sono trascurati, in quanto piccoli rispetto agli altri termini. Pertanto si può affermare soltanto che nei due problemi devono coincidere i termini principali nelle relazioni limite[1]).

Nella teoria delle transizioni di fase per $t > 0$ e $h = 0$ abbiamo $\eta = 0$, e per $t < 0$ e $h \to 0$ sono in equilibrio due fasi con i valori diversi da zero dei parametri d'ordine η_1 e η_2, dove $\eta_1 = -\eta_2$ (punti A e A' nella fig. 64,*b*, pag. 503); l'ultima uguaglianza è una conseguenza esatta della simmetria dell'operatore di Hamilton efficace indicata sopra. Nel caso del punto critico, a queste proprietà corrisponde l'uguaglianza

$$p - bt = 0. \tag{153,3}$$

che determina l'isocora critica ($\eta = 0$, cioè $n = n_{cr}$) per $t > 0$, e la curva di equilibrio del liquido e del vapore per $t < 0$. Per quanto riguarda l'uguaglianza $\eta_2 = -\eta_1$, essa esprime qui la simmetria delle curve di equilibrio di fase nel piano t, η e, continuando l'analogia, possiamo affermare che per $t \to 0$ questi valori tendono a zero secondo la legge

$$\eta_1 = -\eta_2 \backsim (-t)^\beta \tag{153,4}$$

con gli stessi esponenti che nella (148,5)[2]). Ma poiché l'invarianza dell'operatore di Hamilton efficace rispetto al cambiamento di segno di η (per $h = 0$) ha soltanto un carattere approssimato, si pone il problema della legge limite di dipendenza della somma

---

[1]) La suddetta analogia non deve, ovviamente, nascondere la differenza fisica fra i due fenomeni; nel caso di una transizione di fase di seconda specie abbiamo a che fare con l'intera curva dei punti di transizione che separa (nel piano P, T) i domini di esistenza di due fasi di simmetria diversa. Il punto critico, invece, è un punto isolato (punto finale della curva di equilibrio) nel diagramma di fase di due fasi della stessa simmetria.

[2]) Qui e piú avanti in questo paragrafo, parlando degli indici critici delle transizioni di seconda specie, intendiamo valori concreti di questi indici per le transizioni descritte da un solo parametro d'ordine e aventi un operatore di Hamilton efficace della forma (147,6).

Alla teoria del punto critico di Van der Waals corrispondono i valori degli indici citati nella nota alla pag. 531 per la teoria di Landau.

$\eta_1 + \eta_2$ dalla temperatura. In base a quanto detto finora si può soltanto affermare che questa grandezza infinitesima è di ordine superiore dei termini stessi η_1 e η_2; torneremo su questo problema alla fine del paragrafo.

Nella fig. 74 è rappresentato il diagramma di fase nel piano η, t. Il dominio di separazione in due fasi è tratteggiato, e il suo confine

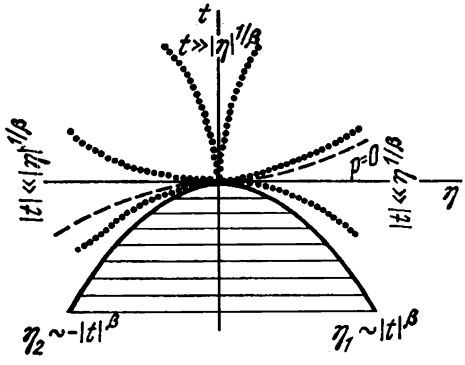

Fig. 74

è determinato da una curva simmetrica, il che corrisponde alla legge (153,4).

Il calore di evaporazione è legato alla differenza $\eta_1 - \eta_2$ dalla formula (152,14). Pertanto, per $|t| \to 0$ questo calore tende a zero secondo la stessa legge

$$q \sim (-t)^{\beta}. \tag{153,5}$$

L'equazione di stato generale di una sostanza omogenea in tutto l'intorno del punto critico (nel piano η, T) si può scri vere nella forma

$$p - bt = \pm |\eta|^{\delta} f\left(\frac{t}{|\eta|^{1/\beta}}\right), \tag{153,6}$$

dove il segno superiore ed inferiore si riferiscono rispettivamente, a $\eta > 0$ e $\eta < 0$ (*B. Widom*, 1965). Questa formula corrisponde all'equazione (148,18) della teoria delle transizioni di fase (risolta rispetto ad h).

Alla funzione $f(x)$ nella (153,6) si riferiscono le stesse considerazioni circa il carattere analitico di cui si è parlato al § 149 nel caso delle transizioni di fase di seconda specie.

Cosí, per un valore segno di η diverso da zero la variazione di t non comporta un passaggio attraverso il punto critico, e pertanto il valore $t=0$ non è un punto singolare della funzione (153,6), che è quindi sviluppabile in serie di potenze intere di t. In altre parole,

la funzione $f(x)$ si sviluppa in serie di potenze intere di x. I primi termini dello sviluppo sono $f(x) \backsim 1 + c_1 x$, cosicché l'equazione di stato assume la forma

$$p - bt \backsim \pm |\eta|^\delta \left[1 + c_1 \frac{t}{|\eta|^{1/\beta}} + \ldots\right] \quad \text{per} \quad |t| \ll |\eta|^{1/\beta} \qquad (153,7)$$

(il primo termine dello sviluppo corrisponde alla definizione (148,10) per il caso di un campo forte nella teoria delle transizioni di fase). Nella fig. 74 le curve punteggiate rappresentano le frontiere del dominio cui si riferisce questa equazione di stato. In questo dominio si possono individuare ancora due casi limite. Se $t \ll p$ (in particolare, sull'isoterma critica, cioè sulla curva $t = 0$), allora si ha

$$p \backsim \pm |\eta|^\delta. \qquad (153,8)$$

Se invece $t \gg p$ (in particolare, sull'isobara critica, cioè sulla curva $p = 0$), si ha

$$t \backsim \pm |\eta|^\delta. \qquad (153,9)$$

Confrontando la (153,8) con la (153,9), si vede, come si doveva, la simmetria fra p e t[1]).

Analogamente, per un valore dato di t diverso da zero, il valore nullo della variabile η non è un punto singolare. Pertanto, quando $t > 0$ e $\eta \to 0$, la funzione (153,6) è sviluppabile in serie di potenze intere di η, e lo sviluppo può contenere soltanto potenze dispari, il che è dovuto di nuovo alla simmetria dell'operatore di Hamilton efficace rispetto al cambiamento di segno contemporaneamente di η e h. Ne segue che[2])

$$f(x) \backsim x^{\beta\delta} (c_1 x^{-\beta} + c_3 x^{-3\beta} + \ldots) \quad \text{per} \quad x \to \infty;$$

il fattore $x^{\beta\delta}$ elimina la potenza non intera η^δ, e la variabile dello sviluppo è $x^{-\beta} \backsim \eta$. L'equazione di stato assume allora la forma

$$p - bt \backsim t^\gamma [c_1 \eta + c_3 \eta^3 t^{-2\beta} + \ldots] \quad \text{per} \quad t \gg |\eta|^{1/\beta} \qquad (153,10)$$

(si è tenuto conto dell'uguaglianza $\beta\delta = \beta + \gamma$ (148, 14)). Il dominio di applicabilità di questa equazione è rappresentato schematicamente nella fig. 74. Il primo termine dello sviluppo (153,10) corrisponde alla relazione $\eta = \chi h \backsim h t^{-\gamma}$ della teoria delle transizioni di fase in un campo debole.

Il comportamento delle derivate dei diversi ordini di p rispetto a η (per t = costante) dipende dalla direzione (nel piano η, t) in

---

[1]) Per $t \backsim \eta^\delta$ l'argomento della funzione $f(x)$ nella (153,6) è $x \backsim t/t^{1/\beta\delta} \ll 1$, poiché, di fatto, $\beta\delta = \beta + \gamma > 1$. Si dimostra così che nell'equazione di stato (153,7) è effettivamente possibile il caso in cui $t \gg p$.

[2]) Il caso di $x \to -\infty$ è irreale, poiché i valori $|\eta|^{1/\beta} \ll |t|$ per $t < 0$ appartengono al dominio di separazione.

cui si avvicina al punto critico. Quando si avvicina lungo l'isoterma critica ($t = 0$), la funzione $p(\eta)$ è data dalla formula (153,8). Il valore effettivo dell'indice δ è compreso fra 4 e 5. Pertanto lungo l'isoterma critica, tende a zero non soltanto $(\partial p/\partial \eta)_t$, ma anche le derivate di alcuni ordini successivi.

Quando si avvicina al punto critico lungo una qualsiasi altra direzione (non appartenente al dominio di separazione in due fasi, cioè lungo i raggi $t =$ costante $\cdot\, |\eta|$ con costante >0), si verifica la disuguaglianza $t \gg |\eta|^{1/\beta}$ poiché, di fatto, $1/\beta > 1$. Dall'equazione di stato abbiamo allora

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t \backsim t^{\gamma} \to 0,$$

e per la derivata seconda

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t \backsim \eta t^{\gamma-2\beta} = t^{\gamma-\beta}\frac{\eta}{t^{\beta}}.$$

Il fattore $\eta/t^{\beta} \ll 1$, e $t^{\gamma-\beta} \to 0$ poiché, di fatto, $\gamma > \beta$. Quindi la derivata $(\partial^2 p/\partial \eta^2)_t$ anche tende a zero.

Il comportamento del calore specifico della sostanza nel dominio critico si può esplicitare partendo dalla seguente espressione del potenziale termodinamico:

$$\Phi(p, t) = |h|^{2-\alpha}\varphi\left(\frac{|t}{|h|^{1/(\beta+\gamma)}}\right), \quad h = p - bt \tag{153,11}$$

scritta per analogia con la formula (149,7) della teoria delle transizioni di fase (con una sostituzione identica degli esponenti: $d\nu = 2 - \alpha$, $\mu/\nu = 1/(\beta + \gamma)$). Senza ripetere tutti i ragionamenti, scriviamo subito (per analogia con le (149,9-10)) le espressioni limite indispensabili per il seguito [1]):

$$\Phi(p, t) \backsim t^{2-\alpha} \qquad \text{per} \quad t > 0, \ h \to 0, \tag{153,12}$$

$$\Phi(p, t) \backsim (-t)^{2-\alpha}\left[1 + c_1 \frac{|h|}{(-t)^{\beta+\gamma}}\right] \quad \text{per} \quad t < 0, \ h \to 0. \tag{153,13}$$

Derivando due volte le espressioni (153,12), troviamo il calore specifico sull'isocora critica (cioè sulla curva $p - bt = 0$, $t > 0$)

$$C_v \backsim t^{-\alpha}. \tag{153,14}$$

---

[1]) Ricordiamo che con Φ si intende qui (come al § 149) la parte singolare del potenziale termodinamico. Essendo una piccola correzione alla parte principale non singolare, essa, al tempo stesso, dà la stessa correzione anche agli altri potenziali termodinamici. È da notare che sulla curva di equilibrio di fase la grandezza caratteristica di questa correzione è $\backsim t^{2-\alpha}$ (ci serviremo di questa osservazione al § 154).

Poiché la derivazione per $h = 0$, $t > 0$ significa una derivazione per $\eta = 0$, questo è un calore specifico a volume costante. Quindi, il calore specifico C_v sull'isocora critica si comporta come il calore specifico C_p in una transizione di fase di seconda specie!

In base alla formula (16,10) abbiamo

$$C_p - C_v \sim \frac{(\partial p/\partial t)_\eta^2}{(\partial p/\partial \eta)_t}.$$

Avvicinandosi al punto critico la derivata $(\partial p/\partial t)_\eta$ tende al limite costante b, il che è facile provare mediante l'equazione di stato (153,7) o (153,10). Pertanto si ha

$$C_p \sim \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t^{-1}. \qquad (153,15)$$

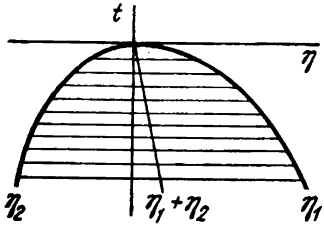

Fig. 75

La divergenza di questa espressione avvicinandosi al punto critico è più forte che non la divergenza di C_v; pertanto il termine C_v è omesso rispetto a C_p.

Infine, soffermiamoci sul problema dell'asimmetria della curva di coesistenza delle fasi nell'intorno del punto critico (*V. L. Pokrovskij*, 1972).

Come è stato già detto, questa simmetria può comparire soltanto nel caso in cui si tiene conto nell'operatore di Hamilton efficace dei termini che ne violano la simmetria rispetto alla trasformazione $h \to -h$, $\eta \to -\eta$. Il primo di questi termini è $\sim \eta^2 h$[1]); la sua comparsa si può rappresentare formalmente come risultato di sostituzione nell'operatore di Hamilton efficace di t con $t +$ costante$\cdot h$; allora

$$a\eta^2 t \to a\eta^2 (t + \text{costante}\cdot h).$$

Questa sostituzione nell'operatore di Hamilton efficace condurrà alla stessa sostituzione nel potenziale termodinamico espresso in funzione di h e t

$$\Phi(h, t) \to \Phi(h, t + \text{costante}\cdot h).$$

In prossimità della curva di coesistenza delle fasi la funzione $\Phi(h, t)$ è data dall'espressione (153,13); ma la densità richiesta si

---

[1]) L'aggiunta del termine $\sim \eta^3 t$ all'operatore di Hamilton efficace non ne violerebbe la simmetria, poiché questo termine potrebbe essere eliminato con una semplice trasformazione del tipo $\eta \to \eta +$ costante$\cdot t$. Ricordiamo a questo proposito (vedi la nota alla pag. 538) che nell'operatore di Hamilton efficace η è soltanto la variabile di integrazione continua e, quindi, la suddetta trasformazione non cambia l'integrale statistico.

calcola derivando rispetto ad h. Otteniamo finalmente

$$V\eta\,|_{h\to\pm 0} = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_{h\to\pm 0} \backsim \mp c_1\,(-t)^{\beta} + (2-\alpha)\cdot\text{costante}\cdot(-t)^{1-\alpha}.$$

Il primo termine fornisce i valori già noti (153,4) delle densità sulla curva simmetrica di coesistenza; questo termine scompare nella somma $\eta_1 + \eta_2$ per cui resta

$$\eta_1 + \eta_2 \backsim (-t)^{1-\alpha} \tag{153,16}$$

che determina la legge richiesta. Di fatto si ha $1-\alpha > \beta$[1]), cosicché l'asimmetria è effettivamente piccola: $(\eta_1 + \eta_2)/\eta_1 \to 0$ per $t \to 0$. La somma $\eta_1 + \eta_2$ è di fatto positiva; questo significa che se si tiene conto di questa somma la curva di coesistenza subisce una deformazione, come nella fig. 75.

---

[1]) Come è stato già rilevato, $\beta + \gamma > 1$. La disuguaglianza $1 - \alpha > \beta$ segue allora immediatamente dalla relazione esatta $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$.

Capitolo XV

SUPERFICI

§ 154. *Tensione superficiale*

Abbiamo trascurato dappertutto gli effetti legati alla presenza di superfici di separazione fra i diversi corpi[1]). Poiché al crescere delle dimensioni (numero di particelle) del corpo gli effetti superficiali crescono molto piú lentamente che non gli effetti volumetrici, è del tutto giustificato trascurarli nello studio delle proprietà volumetriche dei corpi. Tuttavia esistono alcuni fenomeni legati proprio alla proprietà delle superfici di separazione.

Le proprietà termodinamiche della superficie di separazione sono completamente caratterizzate da una grandezza (funzione di stato dei corpi) definita nel seguente modo. Indichiamo con $\mathfrak{s}$ l'area della superficie di separazione e consideriamo il processo del cambiamento reversibile di questa area di un infinitesimo $d\mathfrak{s}$. Il lavoro compiuto per un tale processo è proporzionale, evidentemente, a $d\mathfrak{s}$, cioè può essere scritto nella forma

$$dR = \alpha d\mathfrak{s}. \tag{154,1}$$

La grandezza α cosí definita è la caratteristica fondamentale della superficie di separazione e si chiama *coefficiente di tensione superficiale*.

La formula (154,1) corrisponde esattamente all'espressione $dR = -P\,dV$ del lavoro in un cambiamento reversibile del volume del corpo. Si può dire che α gioca per la superficie lo stesso ruolo che la pressione gioca per il volume. In particolare, è facile mostrare che su un'unità di lunghezza del contorno, che delimita un determinato dominio della superficie di separazione, aggisce una forza di grandezza pari ad α e diretta come tangente alla superficie lungo la normale interna al contorno.

Supponiamo $\alpha > 0$; si può giustificare questa ipotesi con le seguenti considerazioni. Se fosse $\alpha < 0$, sul contorno delimitante la superficie agirebbero delle forze dirette lungo la normale esterna,

---

[1]) È ovvio che le fasi in contatto sono in realtà separate da uno strato sottile di transizione; non interessandoci alla sua struttura, possiamo considerarlo come una superficie geometrica.

cioè tendenti a « stendere » la superficie; in altre parole, la superficie di separazione di due fasi tenderebbe a crescere indefinitamente, cioè non esisterebbero, in generale, fasi perché si sarebbero mescolate. Viceversa, per $\alpha > 0$ la superficie di separazione tende ad assumere un valore il piú piccolo possibile (per un volume dato delle due fasi). Pertanto, ad esempio, se una fase isotropa è immersa nell'altra, essa avrà la forma di una sfera (in questo caso trascuriamo, ovviamente, l'azione del campo gravitazionale esterno).

Passiamo a uno studio piú dettagliato della tensione superficiale sulla frontiera di separazione di due fasi isotrope (liquido e vapore) di una stessa sostanza pura. Se si tratta della superficie di separazione di due fasi in mutuo equilibrio, è da ricordare che la loro pressione e la temperatura sono legate da una dipendenza funzionale: dall'equazione della curva di equilibrio di fase. In questo caso, α è di fatto una funzione non di due, ma di una sola variabile indipendente.

Se non si tiene conto degli effetti superficiali, il differenziale dell'energia di un sistema di due fasi (di una stessa sostanza) per un volume dato V del sistema intero ha la forma $dE = T\,dS + \mu\,dN$ (in equilibrio le temperature T e i potenziali chimici μ delle due fasi sono gli stessi, il che permette di scrivere questa uguaglianza per tutto il sistema). Quando invece si tiene conto degli effetti superficiali, occorre aggiungere, evidentemente, a secondo membro di questa uguaglianza l'espressione (154,1):

$$dE = T\,dS + \mu\,dN + \alpha\,d\mathfrak{s}. \qquad (154,2)$$

Tuttavia è opportuno prendere come grandezza termodinamica fondamentale non l'energia ma il potenziale Ω che è un potenziale termodinamico rispetto alle variabili indipendenti T, μ (e il volume V). L'opportunità di questa grandezza nel caso in esame è dovuta al fatto che T e μ assumono gli stessi valori nelle due fasi (mentre le pressioni, tenendo conto degli effetti superficiali, in generale, non coincidono; vedi § 156). Il differenziale di Ω (sempre per $V =$ $=$ costante) è

$$d\Omega = -S\,dT - N\,d\mu + \alpha\,d\mathfrak{s}. \qquad (154,3)$$

Le grandezze termodinamiche (tali come E, Ω, S, ecc.) del sistema in esame possono essere rappresentate come somme di due parti: volumetrica e superficiale. Tuttavia una tale divisione non è univoca, poiché i numeri di particelle in ciascuna fase sono determinati soltanto a meno del numero di particelle che si trovano nello strato transitorio fra le due fasi; lo stesso è valido anche per i volumi delle fasi. Fra l'altro, questa indeterminazione è dello stesso ordine di grandezza degli effetti superficiali che ci interessano. Rendiamo univoca la divisione sottoponendola alla seguente condizione: i volumi V_1 e V_2 delle due fasi sono determinati in modo tale che accanto

all'uguaglianza $V_1 + V_2 = V$ (dove V è il volume totale del sistema) si verifichi anche l'uguaglianza

$$n_1 V_1 + n_2 V_2 = N,$$

dove N è il numero di particelle totale nel sistema, e $n_1 = n_1(\mu, T)$ e $n_2 = n_2(\mu, T)$ sono le densità volumetriche del numero di particelle in ciascuna delle fasi (considerate come illimitate). Queste due uguaglianze fissano la scelta dei volumi V_1, V_2 (e dei numeri di particelle $N_1 = n_1 V_1$, $N_2 = n_2 V_2$), e quindi anche i valori volumetrici di tutte le altre grandezze termodinamiche. Segneremo con l'indice 0 le parti volumetriche e con l'indice s quelle superficiali; allora, per definizione, il numero di particelle è $N_s = 0$.

Dalla (154,3) abbiamo, per T e μ costanti (e quindi per α costante), $d\Omega = \alpha\, d\mathfrak{s}$; è pertanto evidente che $\Omega_s = \alpha\mathfrak{s}$. Cosí,

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha\mathfrak{s}. \tag{154,4}$$

Poiché l'entropia è $S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\mu,\mathfrak{s}}$, la sua parte superficiale[1])

$$S_s = -\frac{\partial\Omega_s}{\partial T} = -\mathfrak{s}\,\frac{d\alpha}{dT}. \tag{154,5}$$

Inoltre, cerchiamo l'energia libera superficiale; poiché $F = \Omega + N\mu$, e $N_s = 0$, allora

$$F_s = \alpha\mathfrak{s}. \tag{154,6}$$

L'energia superficiale è

$$E_s = F_s + TS_s = \left(\alpha - T\,\frac{d\alpha}{dT}\right)\mathfrak{s}. \tag{154,7}$$

La quantità di calore assorbito per una variazione isotermica reversibile dell'area della superficie da $\mathfrak{s}_1$ a $\mathfrak{s}_2$ è

$$Q = T(S_{s2} - S_{s1}) = -T\,\frac{d\alpha}{dT}(\mathfrak{s}_2 - \mathfrak{s}_1). \tag{154,8}$$

---

[1]) Il coefficiente α è una funzione di una sola variabile indipendente; per tale funzione il concetto di derivate parziali rispetto a μ e a T non ha senso. Ciò nondimeno, abbiamo posto

$$N_s = -\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_T = 0,$$

dove abbiamo supposto formalmente che $(\partial\alpha/\partial\mu)_T = 0$. È evidente che in queste condizioni si verifica l'uguaglianza

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_\mu,$$

il che è stato utilizzato nella (154,5).

La somma del calore Q e del lavoro $R = \alpha(\mathfrak{s}_2 - \mathfrak{s}_1)$ nello stesso processo è pari, come doveva essere, alla variazione dell'energia $E_{s2} - E_{s1}$.

Si può applicare qualitativamente alla tensione superficiale fra il liquido e il suo vapore la legge degli stati corrispondenti (§ 84). C'è da aspettarsi, nello spirito di questa legge, che il rapporto fra la grandezza dimensionale α e la grandezza di dimensione erg/cm^2, composta della temperatura e della pressione critiche, sia una funzione universale della temperatura ridotta T/T_{cr}:

$$\frac{\alpha}{(T_{cr}P_{cr}^2)^{1/3}} = f\left(\frac{T}{T_{cr}}\right) \tag{154,9}$$

(a temperature notevolmente inferiori a quella critica questo rapporto è pari pressappoco a 4).

Nel punto critico le fasi liquida e gassosa diventano identiche, la superficie di separazione non esiste piú e il coefficiente di tensione superficiale si annulla. Basandoci sulle rappresentazioni della teoria fluttuazionale del punto critico, possiamo esprimere la legge secondo la quale questo coefficiente si annulla utilizzando le notazioni introdotte nel § 148 per gli indici critici.

Avvicinandosi al punto critico, la larghezza dello strato di separazione fra le due fasi aumenta acquistando dimensioni macroscopiche. In prossimità sufficiente del punto critico questa larghezza deve essere dell'ordine di grandezza del raggio di correlazione r_c delle fluttuazioni. Per ottenere la tensione superficiale è sufficiente moltiplicare ora la larghezza r_c per la grandezza caratteristica della densità del potenziale termodinamico, e precisamente per la sua parte singolare legata agli effetti critici. Questa densità è $\backsim (-t)^{2-\alpha}$ (vedi la nota alla pag. 563)[1]). Quindi, il coefficiente di tensione superficiale è $\backsim r_c(-t)^{2-\alpha}$; osservando che in accordo con la (148,6) $r_c \backsim (-t)^{-\nu}$ e che in accordo con la (149,2) $2 - \alpha = \nu d = 3\nu$, otteniamo finalmente

$$\alpha \backsim (T_{cr} - T)^{2\nu} \tag{154,10}$$

(*B. Widom*, 1965). Di fatto, $2\nu \approx 1{,}3$[2]).

§ 155. *Tensione superficiale dei cristalli*

La tensione superficiale di un corpo anisotropo, cioè di un cristallo è diversa per le sue diverse facce; si può dire che questa tensione è una funzione della direzione della faccia (cioè dei suoi indici di

[1]) È poco probabile che l'indicazione della tensione superficiale e dell'indice critico con la stessa lettera α possa causare degli equivoci.

[2]) La larghezza dello strato transitorio coincide con il raggio di correlazione anche nella teoria di Van der Waals e, quindi, la legge $\backsim (-t)^{2-\alpha-\nu}$ per la tensione superficiale (senza ricorrere alla relazione (149,2)) sarebbe valida anche in questa teoria. Con $\alpha = 0$, $\nu = 1/2$ si otterrebbe $(-t)^{3/2}$.

Miller). Questa funzione ha un carattere assai particolare. Da un lato, la differenza dei valori di α per due piani cristallini con direzioni arbitrariamente vicine è anche arbitrariamente piccola, vale a dire che la tensione superficiale può essere rappresentata con una funzione continua della direzione della faccia. D'altro lato, però, si può mostrare che questa funzione non ha in nessun punto una derivata determinata. Cosí, considerando una famiglia di piani cristallini intersecantisi lungo una retta (sia φ l'angolo di rotazione attorno a questa retta, determinante la direzione del piano), vedremo che la funzione $\alpha = \alpha(\varphi)$ ha per ogni valore di φ due derivate diverse: nella direzione dell'aumento e nella direzione della diminuzione della sua variabile indipendente[1]).

Supponiamo di conoscere la tensione superficiale come funzione della direzione delle facce. Si domanda allora: come si può determinare la forma di equilibrio del cristallo mediante questa funzione? Sottolineiamo che la forma del cristallo osservata usualmente è determinata dalla condizione di crescita del cristallo e non corrisponde affatto all'equilibrio. La forma di equilibrio è determinata dalla condizione di minimo del potenziale Ω (per dati T, μ e il volume V del cristallo), o ciò che è lo stesso, dalla condizione di minimo della sua parte superficiale. Questa ultima è

$$\Omega_s = \oint \alpha \, d\mathfrak{s},$$

dove l'integrale è esteso a tutta la superficie del cristallo (per un corpo isotropo α = costante, $\Omega_s = \alpha\mathfrak{s}$ e la forma di equilibrio è determinata semplicemente dalla condizione di minimo dell'area totale $\mathfrak{s}$, cioè è una sfera).

Sia $z = z(x, y)$ l'equazione della superficie del cristallo; introduciamo le notazioni

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}$$

per le derivate che determinano la direzione della superficie in ogni suo punto; α può essere espressa come una funzione $\alpha = \alpha(p, q)$ di queste derivate. La forma di equilibrio sarà determinata dalla condizione

$$\int \alpha(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2} \cdot dx\, dy = \min \tag{155,1}$$

con la condizione supplementare

$$\int z \, dx\, dy = \text{costante} \tag{155,2}$$

---

[1]) Piú in dettaglio vedi *L. D. Landau*, Sulla forma di equilibrio dei cristalli (Opere scelte, articolo 72, Pergamon Press, 1965).

(la costanza del volume). Questo problema variazionale conduce all'equazione differenziale

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial p}+\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial q}=2\lambda, \tag{155,3}$$

dove si è posto

$$f(p, q)=\alpha(p, q)\sqrt{1+p^2+q^2}, \tag{155,4}$$

e λ è una costante.

Inoltre, per definizione, abbiamo $dz = p\,dx + q\,dy$; introducendo la funzione ausiliaria

$$\zeta = px + qy - z, \tag{155,5}$$

abbiamo per essa $d\zeta = x\,dp + y\,dq$ ossia

$$x=\frac{\partial\zeta}{\partial p}, \quad y=\frac{\partial\zeta}{\partial q}, \tag{155,6}$$

dove ζ è considerata come funzione di p e q. Riscrivendo le derivate rispetto a x e y nella (155,3) in forma di jacobiani, moltiplicando entrambi i membri dell'uguaglianza per $\partial(x, y)/\partial(p, q)$ e utilizzando la (155,6), otteniamo l'equazione

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial\zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)}+\frac{\partial\left(\frac{\partial\zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)}=2\lambda\frac{\partial\left(\frac{\partial\zeta}{\partial p}, \frac{\partial\zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)}.$$

Questa equazione ha l'integrale

$$f = \lambda\zeta = \lambda(px + qy - z)$$

ossia

$$z=\frac{1}{\lambda}\left(p\frac{\partial f}{\partial p}+q\frac{\partial f}{\partial q}-f\right). \tag{155,7}$$

Ma questa non è altro che l'equazione della superficie inviluppo di una famiglia di piani

$$px+qy-z=\frac{1}{\lambda}\alpha(p, q)\sqrt{1+p^2+q^2} \tag{155,8}$$

(dove p, q fungono da parametri).

Il risultato ottenuto si può formulare nella forma della costruzione geometrica seguente. Su ogni raggio vettore tracciato dall'origine delle coordinate poniamo un segmento la cui lunghezza è proporzionale ad $\alpha(p, q)$, dove p, q determinano la direzione del raggio vettore[1]). Per gli estremi dei segmenti tracciamo dei piani perpendicolari a questi segmenti; l'inviluppo di questi piani dà la forma di equilibrio del cristallo (*G. V. Wulf*).

---

[1]) I tre coseni direttori del raggio vettore sono proporzionali rispettivamente a p, q, -1.

Si può mostrare (vedi l'articolo citato alla pag. 572) che il carattere particolare della funzione α menzionato all'inizio del paragrafo può implicare che la forma di equilibrio del cristallo determinata da questa regola contenga alcuni domini piani corrispondenti a dei piani cristallini con piccoli indici di Miller. La grandezza dei domini piani diminuisce rapidamente all'aumentare degli indici di Miller. In seguito a questo fatto la forma di equilibrio sarà composta praticamente di un piccolo numero di domini piani che, però, non si intersecano ad angoli, ma sono congiunti da domini a forma arrotondata.

§ 156. *Pressione superficiale*

La condizione di uguaglianza di due fasi in contatto è dovuta, come abbiamo stabilito (§ 12), all'uguaglianza delle forze esercitate da ambedue le fasi sulla superficie di separazione. Ma nel giustificarlo abbiamo trascurato, come dappertutto, gli effetti superficiali. È evidente, fra l'altro, che se la superficie di separazione è non piana, per un suo spostamento cambia, in generale, la sua area e, quindi, anche l'energia superficiale. In altre parole, la presenza di una superficie di separazione curva fra le fasi conduce alla comparsa di forze supplementari, e le pressioni delle due fasi non saranno piú le stesse; la loro differenza si chiama *pressione superficiale*.

Questa grandezza è determinata dalla condizione di equilibrio meccanico: la somma delle forze agenti su ogni fase sulla frontiera di separazione deve essere nulla. A sua volta, questa somma è data mediante la derivata di uno dei potenziali termodinamici presa sullo spostamento della superficie di separazione per i valori costanti di altre variabili corrispondenti a questo potenziale (cfr. le (11,3), (15,11)). In particolare, derivando il potenziale Ω, bisogna considerare costanti T, μ e il volume totale del sistema.

Consideriamo due fasi isotrope (due liquide o liquido e vapore). Supponiamo che una delle fasi (fase 1) sia una sfera (di raggio r) immersa nell'altra fase. Allora le pressioni sono costanti lungo ciascuna delle fasi e il potenziale termodinamico titale Ω del sistema è dato dalla formula

$$\Omega = -P_1V_1 - P_2V_2 + \alpha\xi, \tag{156,1}$$

dove i due primi termini sono la parte volumetrica del potenziale e gli indici 1 e 2 si riferiscono alle due fasi.

Le pressioni delle due fasi soddisfano le equazioni $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu$, dove μ è il valore comune di entrambi i potenziali chimici. Pertanto a μ e T costanti bisogna considerare costanti anche P_1, P_2 (nonché il coefficiente di tensione superficiale α). Tenendo conto che la somma $V_1 + V_2$ è costante, troviamo la condizione di equilibrio meccanico

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial r}\right)_{T\mu, V} = -(P_1 - P_2)\frac{dV_1}{dr} + \alpha\frac{dr}{d\xi} = 0.$$

Infine, sostituendovi $V_1 = \frac{4\pi}{3} r^3$, $\mathcal{S} = 4\pi r^2$ troviamo la formula richiesta

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r}. \tag{156,2}$$

Nel caso in cui la superficie di separazione sia piana ($r \to \infty$) le due pressioni, come c'era da aspettarsi, coincidono.

La formula (156,2) determina soltanto la differenza delle pressioni nelle due fasi; calcoliamo ora ciascuna pressione separatamente.

Le pressioni P_1 e P_2 soddisfano l'equazione $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$. La pressione comune delle due fasi, quando la superficie di separazione è piana, è determinata (indichiamola con P_0) alla stessa temperatura a partire dalla relazione $\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T)$. Sottraendo membro a membro la seconda uguaglianza dalla prima, abbiamo

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \tag{156,3}$$

Supponendo relativamente piccole le differenze

$$\delta P_1 = P_1 - P_0, \quad \delta P_2 = P_2 - P_0$$

e sviluppando secondo queste differenze i due membri dell'uguaglianza (156,3), otteniamo

$$v_1 \delta P_1 = v_2 \delta P_2, \tag{156,4}$$

dove v_1, v_2 sono i volumi molecolari (vedi la (24,12)). Associandovi l'espressione (156,2) riscritta nella forma $\delta P_1 - \delta P_2 = 2\alpha/r$, otteniamo le δP_1 e δP_2 richieste nella forma

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_2}{v_2 - v_1}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_1}{v_2 - v_1}. \tag{156,5}$$

Per una goccia di liquido nel vapore abbiamo $v_1 \ll v_2$; considerando il vapore come gas perfetto, abbiamo $v_2 = T/P_2 \approx T/P_0$ e finalmente otteniamo

$$\delta P_{\text{liq}} = \frac{2\alpha}{r} \qquad \delta P_{\text{gas}} = \frac{2 v_{\text{liq}} \alpha}{rT} P_0 \tag{156,6}$$

(per chiarezza, al posto degli indici 1 e 2 scriviamo « liq » e « gas »). Si vede che la pressione del vapore sopra la goccia supera la pressione del vapore saturo sopra la superficie piana del liquido e che essa aumenta al diminuire del raggio della goccia.

Per dimensioni della goccia sufficientemente piccole, quando $\delta P_{\text{gas}}/P_0$ non è piú piccolo, le formule (156,6) diventano inapplicabili, poiché il volume del vapore dipende fortemente dalla pressione e, quindi, lo sviluppo eseguito passando dalla (156,3) alla (156,4) non è piú corretto. Per il liquido, data la sua compressibilità debole,

l'influenza della variazione della pressione è trascurabile e si può, come prima, sostituire il primo membro dell'equazione (156,3) con $v_{liq}\delta P_{liq}$. Nel secondo membro invece sostituiamo il potenziale chimico del vapore nella forma $\mu = T \ln P_{gas} + \chi(T)$ ed otteniamo

$$\delta P_{liq} = P_{liq} - P_0 = \frac{T}{v_{liq}} \ln \frac{P_{gas}}{P_0}.$$

Poiché in questo caso $\delta P_{liq} \gg \delta P_{gas}$, la differenza $P_{liq} - P_0$ si può sostituire con $P_{liq} - P_{gas}$ e, utilizzando la formula (156,2) per la pressione superficiale, otteniamo finalmente

$$\ln \frac{P_{gas}}{P_0} = \frac{2\alpha v_{liq}}{rT}. \qquad (156,7)$$

Per una bolla di vapore nel liquido si ottengono allo stesso modo le formule (156,6-7) con segno contrario.

§ 157. *Tensione superficiale delle soluzioni*

Consideriamo ora la superficie di separazione fra una soluzione liquida e una fase gassosa; si può trattare di un gas e della sua soluzione nel liquido, di una soluzione liquida e del suo vapore, ecc.

Cosí come al § 154, dividiamo tutte le grandezze termodinamiche del sistema in esame nelle parti volumetrica e superficiale; il modo in cui si esegue la divisione è fissato dalle condizioni $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ rispettivamente per il volume e per il numero di particelle del solvente. In altre parole, tutto il volume V del sistema si divide totalmente fra due fasi e in modo tale che, moltiplicando V_1 e V_2 per le densità volumetriche corrispondenti dei numeri di particelle del solvente, otteniamo la somma del numero totale N di particelle nel solvente. Per definizione, la parte superficiale è quindi $N_s = 0$.

Come altre grandezze, sarà rappresentato nella forma della somma di due parti anche il numero di particelle del soluto: $n = n_0 + n_s$. Si può dire che n_0 è la quantità di sostanza dissoluta che sarebbe contenuta nei volumi V_1 e V_2 se fosse distribuita in essi con una concentrazione costante lungo ciascun volume, pari alla concentrazione volumetrica della soluzione corrispondente. Il numero n_0 cosí definito può essere maggiore o minore del numero totale reale di particelle del soluto n. Se $n_s = n - n_0 > 0$, questo vuol dire che il soluto si accumula con una concentrazione elevata nello stato superficiale (*adsorbimento positivo*). Se invece $n_s < 0$, questo vuol dire che nello strato superficiale la concentrazione è inferiore a quella volumetrica (*adsorbimento negativo*).

Il coefficiente di tensione superficiale della soluzione è una funzione non piú di una, ma di due variabili indipendenti. Poiché la derivata (presa con segno contrario) del potenziale Ω rispetto al

potenziale chimico dà il numero di particelle corrispondente, si può ottenere n_s derivando $\Omega_s = \alpha\xi$ rispetto al potenziale chimico μ' del soluto[1]):

$$n_s = -\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu'} = -\xi\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu'}\right)_T. \tag{157,1}$$

Supponiamo che la pressione della fase gassosa sia cosí piccola da poterne trascurare l'influenza sulle proprietà della fase liquida. Si può allora sostituire la derivata di α nella (157,1), che deve essere calcolata lungo la curva di equilibrio delle fasi per una data temperatura, con la derivata calcolata a pressione costante uguale a zero (e a T costante). Considerando α come funzione della temperatura e della concentrazione c della soluzione, si può riscrivere la (157,1) nella forma

$$n_s = -\xi\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T\left(\frac{\partial c}{\partial\mu'}\right)_{T,\,P}. \tag{157,2}$$

Ma in accordo con la disuguaglianza termodinamica (96,7) la derivata $(\partial\mu'/\partial c)_{T,\,P}$ è sempre positiva. Pertanto dalla (157,2) segue che n_s e $(\partial\alpha/\partial c)_T$ sono di segno contrario. Questo significa che se la sostanza dissoluta aumenta la tensione superficiale (α cresce all'aumentare della concentrazione della soluzione), essa viene adsorbita negativamente. Le sostanze che diminuiscono la tensione superficiale vengono adsorbite positivamente.

Se la soluzione è debole, il potenziale chimico del soluto ha la forma $\mu' = T\ln c + \psi(P, T)$, e sostituendo questa espressione nella (157,2), troviamo che

$$n_s = -\xi\frac{c}{T}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T. \tag{157,3}$$

Una formula analoga

$$n_s = -\xi\frac{P}{T}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T \tag{157,4}$$

si ottiene per l'adsorbimento di un gas (con pressione P) dalla superficie liquida.

---

[1]) Il coefficiente α è ora una funzione di due variabili indipendenti, per esempio di μ' e di T; la derivata $\partial\Omega_s/\partial\mu'$ deve essere calcolata a T e il potenziale chimico μ del solvente costanti. Ma la condizione accettata

$$N_s = -\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_{\mu',\,T} = 0$$

significa che abbiamo posto formalmente $(\partial\alpha/\partial\mu)_{\mu',T} = 0$, il che permette di scrivere l'uguaglianza (157,1) (vedi la nota alla pag. 568).

Se non soltanto la soluzione, ma anche l'adsorbimento è debole, si può allora sviluppare α in serie di potenze di c e scrivere approssimativamente

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c$$

dove α_0 è la tensione superficiale sulla frontiera delle due fasi del solvente puro. In questo caso, ricaviamo dalla (157,3) $\alpha_1 = -n_s T/\mathfrak{s}c$, cosicché

$$\alpha - \alpha_0 = -\frac{n_s T}{\mathfrak{s}}. \tag{157,5}$$

Questa formula è simile alla formula di Van't Hoff per la pressione osmotica (qui l'area della superficie funge da volume).

§ 158. *Tensione superficiale delle soluzioni di elettroliti forti*

La variazione della tensione superficiale di un liquido quando in esso si dissolve un elettrolita forte può essere calcolata in forma generale per le soluzioni deboli (*L. Onsager*, *N. Samaras*, 1934).

Indichiamo con $w_a(x)$ l'energia supplementare di uno ione (del tipo a), dovuta alla presenza di una superficie libera da cui lo ione si trova a una distanza x ($w_a(x)$ tende a zero per $x \to \infty$). La concentrazione di ioni in prossimità della superficie si distingue dalla concentrazione c_a all'interno della soluzione per il fattore

$$e^{-w_a/T} \approx 1 - \frac{w_a}{T}$$

Pertanto il contributo della superficie al numero totale di questi ioni nel liquido è

$$n_{as} = -\frac{\mathfrak{s}c_a}{vT}\int_0^\infty w_a\,dx \tag{158,1}$$

(v è il volume molecolare del solvente).

Per calcolare la tensione superficiale, partiamo dalla relazione

$$\mathfrak{s}\,d\alpha = -\sum_a n_{as}\,d\mu'_a, \tag{158,2}$$

dove la sommatoria è estesa a tutti i tipi di ioni nella soluzione. Per le soluzioni deboli ($\mu'_a = T\ln c_a + \psi_a$) si ha

$$\mathfrak{s}\,d\alpha = -T\sum_a \frac{n_{as}}{c_a}\,dc_a. \tag{158,3}$$

Sostituendovi la (158,1), otteniamo

$$d\alpha = \frac{1}{v} \sum_a dc_a \int_0^\infty w_a \, dx. \tag{158,4}$$

Si vedrà nel seguito che il contributo fondamentale all'integrale proviene dalle distanze x grandi rispetto alle distanze intermolecolari, ma piccole rispetto al raggio di Debye $1/\varkappa$.

L'energia w_a è composta di due parti:

$$w_a = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon(\varepsilon+1)} \frac{e^2 z_a^2}{4x} + e z_a \varphi(x). \tag{158,5}$$

Il primo termine è legato alla cosiddetta « forza d'immagine » agente sulla carica ez_a che si trova nel mezzo con una costante dielettrica ε a distanza x dalla sua superficie. In virtú della disuguaglianza $x \ll 1/\varkappa$ l'effetto di schermo della nube ionica attorno alla carica non influisce su questa energia. Nel secondo termine $\varphi(x)$ è la variazione (dovuta alla presenza della superficie) del potenziale del campo creato da tutti gli altri ioni nella soluzione. Tuttavia questo termine nel caso in esame è inessenziale, poiché scompare sostituendo la (158,5) nella (158,4) in seguito alla neutralità elettrica della soluzione ($\sum c_a z_a = 0$ e, di conseguenza, anche $\sum z_a \, dc_a = 0$).

Quindi, integrando nella (158,4), otteniamo

$$d\alpha = \frac{(\varepsilon - 1) e^2}{4\varepsilon(\varepsilon+1) v} \sum_a \ln \frac{1}{\varkappa a_a} \, d(z_a^2 c_a).$$

La divergenza logaritmica dell'integrale nei due limiti conferma la suddetta affermazione relativa al dominio di integrazione. È ovvio che come limite superiore abbiamo preso il raggio dell'effetto di schermo $1/\varkappa$ e come limite inferiore una grandezza a_a dell'ordine di grandezza delle dimensioni atomiche (ma diversa per i diversi tipi di ioni). Ricordando che $\varkappa^2$ è proporzionale alla somma $\sum z_a^2 c_a$, vediamo che l'espressione ottenuta è un differenziale totale e può quindi essere integrata direttamente; finalmente si ottiene

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{(\varepsilon - 1) e^2}{8\varepsilon(\varepsilon+1) v} \sum_a c_a z_a^2 \ln \frac{\lambda_a z_a^2}{\sum_b c_b z_b^2}, \tag{158,6}$$

dove α_0 è la tensione superficiale del solvente puro, e λ_a sono costanti adimensionali.

Questa formula è la soluzione del problema posto. Richiamiamo l'attenzione sul fatto che la dissoluzione di un elettrolita forte aumenta la tensione superficiale del liquido.

§ 159. *Adsorbimento*

Con *adsorbimento* nel senso stretto della parola si intendono i casi in cui la sostanza da dissolvere si concentra praticamente soltanto sulla superficie della fase condensata (adsorbente)[1]) senza penetrare praticamente nel suo volume. La membrana di adsorbimento cosí formata si può caratterizzare con la *concentrazione superficiale* γ, definita come la quantità di particelle della sostanza adsorbita per unità d'area della superficie. Alle piccole pressioni del gas da cui si adsorbe, la concentrazione γ deve essere proporzionale alla pressione[2]); alle grandi pressioni, invece, l'aumento di γ rallenta tendendo a un valore limite corrispondente alla formazione della *membrana monomolecolare* in cui le molecole della sostanza adsorbente sono disposte densamente.

Sia μ' il potenziale chimico della sostanza adsorbita. Allo stesso modo, come al § 96 per le soluzioni volumetriche, si può ottenere per l'adsorbimento la disuguaglianza termodinamica seguente:

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial\gamma}\right)_T > 0, \tag{159,1}$$

del tutto analoga alla disuguaglianza (96,7). D'altra parte, in accordo con la (159,1) abbiamo

$$\gamma = -\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu'}\right)_T = -\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\gamma}\right)_T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu'}\right)_T \tag{159,2}$$

e, tenendo conto della disuguaglianza (159,1), di qui segue che

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\gamma}\right)_T < 0, \tag{159,3}$$

vale a dire che la tensione superficiale decresce al crescere della concentrazione superficiale.

Il lavoro minimo che deve essere compiuto affinché si formi la membrana di adsorbimento è uguale alla variazione corrispondente del potenziale termodinamico Ω:

$$R_{\min} = \mathfrak{z}\,(\alpha - \alpha_0), \tag{159,4}$$

dove α_0 è la tensione superficiale sulla superficie pura. Di qui ricaviamo in accordo con la (91,4) il calore di adsorbimento

$$Q = -\mathfrak{z}T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\alpha-\alpha_0}{T}\right)_P. \tag{159,5}$$

Si può considerare la membrana di adsorbimento come un sistema termodinamico a due dimensioni che può essere sia isotropo sia ani-

---

[1]) Per fissare le idee, intendiamo l'adsorbimento dalla fase gassosa.

[2]) In pratica, questa regola però è irrealizzabile per l'adsorbimento sulla superficie del solido poiché questa superficie non è mai uniforme.

sotropo, malgrado l'isotropia delle due fasi volumetriche[1]. Si pone il problema dei tipi di simmetria possibili della membrana.

È stato detto alla fine del § 137 che anche se l'esistenza di un reticolo cristallino piano con dimensioni grandi a piacere è impossibile (in quanto smussato dalle fluttuazioni termiche), ciò nondimeno la membrana può manifestare le proprietà solido-cristalline se limitata da dimensioni relativamente non grandi. Lo stesso si riferisce alla possibilità di esistenza di membrane liquido-cristalline (vedi la fine del § 141).

Cosí come per i corpi tridimensionali, è possibile l'esistenza delle diverse fasi per le membrane bidimensionali. Le condizioni di equilibrio di due fasi della membrana richiedono che siano uguali non soltanto le loro temperature e i potenziali chimici, ma anche le tensioni superficiali. Questa ultima condizione corrisponde a quella di uguaglianza delle pressioni nel caso delle fasi volumetriche ed è semplicemente la condizione di compensazione delle forze con cui le due fasi interagiscono.

§ 160. *Bagnatura*

Consideriamo l'adsorbimento sulla superficie di un solido del vapore della sostanza adsorbita a pressione vicina a quella della saturazione. La concentrazione di equilibrio γ è data dalla condizione di uguaglianza del potenziale chimico μ' della sostanza adsorbita e del potenziale chimico μ_{gas} del vapore. Si possono allora verificare diversi casi a seconda della relazione fra μ' e γ.

Supponiamo che la quantità di sostanza adsorbita cresca gradualmente e che lo strato di adsorbimento si trasformi in una membrana liquida di spessore macroscopico. La concentrazione superficiale γ acquista allora il significato convenzionale di una grandezza proporzionale allo spessore della membrana l: $\gamma = \rho l/m$, dove m è la massa della molecola, e ρ la densità del liquido. All'aumentare dello spessore della membrana il potenziale chimico della sua sostanza tende a μ_{liq}, cioè al potenziale chimico del liquido massiccio. Conveniamo di calcolare il valore di μ' (per P e T date) a partire da questo valore limite, cioè scriveremo piú avanti $\mu' + \mu_{liq}$ al posto di μ'; quindi, per definizione, $\mu' \to 0$ per $\gamma \to \infty$.

Si può rappresentare il potenziale chimico del vapore nella forma

$$\mu_{gas} = \mu_{liq}(T) + T \ln \frac{P}{P_0},$$

[1]) Intendiamo qui l'adsorbimento sulla superficie del liquido; l'adsorbimento su una superficie solida non presenta qui interesse in virtú della sua non uniformità.

È da notare che in linea di principio è possibile anche l'anisotropia della superficie di separazione fra due fasi isotrope (liquido e vapore) di una stessa sostanza pura.

dove $P_0(T)$ è la pressione del vapore saturo; ci siamo serviti qui del fatto che il vapore saturo, per definizione, si trova in equilibrio con il liquido, cioè per $P = P_0$ deve essere anche $\mu_{gas} = \mu_{liq}$[1]. La concentrazione superficiale è determinata dalla condizione $\mu' + \mu_{liq} = \mu_{gas}$, cioè

$$\mu'(\gamma) = T \ln \frac{P}{P_0}. \tag{160,1}$$

Se questa equazione è soddisfatta da piú valori di γ, la stabilità dello stato corrisponde al minimo del potenziale Ω_s. Riferendolo a 1 cm² della superficie, otteniamo una grandezza che si può chiamare (nel caso generale di uno spessore qualsiasi della membrana) « coefficiente efficace di tensione superficiale » α sulla frontiera del solido e del vapore, che tiene conto dell'esistenza di uno strato che li separa. E precisamente, integrando la relazione (159,2), possiamo scrivere

$$\alpha(\gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} \gamma \frac{d\mu'}{d\gamma} d\gamma + \alpha_{sol\ liq} + \alpha_{liq\ gas}. \tag{160,2}$$

La costante è scelta tale che per $\gamma \to \infty$ la funzione $\alpha(\gamma)$ si trasforma in una somma di tensioni superficiali sulle frontiere delle fasi « massicce » solido-liquido e liquido-gas.

Ricordiamo anche che la disuguaglianza (159,1), valida qualunque sia γ, è la condizione necessaria perché lo stato sia termodinamicamente stabile.

Consideriamo ora alcuni casi tipici che si possono verificare a seconda del carattere della funzione $\mu'(\gamma)$. Nei grafici rappresentati nella fig. 76 la curva continua dà l'andamento di questa funzione nel dominio delle membrane liquide di spessore macroscopico, e la curva tratteggiata nel dominio delle membrane di adsorbimento di « spessore molecolare ». È ovvio che la rappresentazione delle funzioni in questi due domini è impossibile alla stessa scala e, a rigore, i grafici sono di carattere convenzionale.

Nel primo caso rappresentato (fig. 76,*a*)), la funzione $\mu'(\gamma)$ nel dominio degli spessori macroscopici decresce monotonamente al crescere di γ (cioè dello spessore della membrana). Quanto al dominio delle dimensioni molecolari, qui la funzione $\mu'(\gamma)$ per $\gamma \to 0$ tende sempre a $-\infty$ secondo la legge $\mu' = T \ln \gamma$, corrispondente a una « soluzione debole » della sostanza adsorbente sulla superficie. La concentrazione di equilibrio è determinata, in accordo con la (160,1), dal punto di intersezione della curva con la retta orizzontale $\mu' = \text{costante} \leqslant 0$. Questo si verifica soltanto nel dominio delle concentrazioni molecolari, cioè si deve verificare un adsorbimento molecolare ordinario di cui si è parlato al paragrafo precedente.

[1]) Supponiamo il liquido incompressibile, trascurando cioè la dipendenza del suo potenziale chimico dalla pressione.

Se $\mu'(\gamma)$ è una funzione crescente monotonamente e dappertutto negativa (fig. 76,*b*), nell'equilibrio sulla superficie dell'adsorbente si forma una membrana liquida di spessore macroscopico. In particolare, per la pressione $P = P_0$ (vapore saturo) deve comparire una membrana di spessore cosí grande che le proprietà della sostanza in essa non si distinguono piú dalle proprietà del liquido massiccio, cosicché il vapore saturo sarà in contatto con la sua fase liquida. Si dice in questo caso che il liquido bagna completamente la superficie solida in esame.

Sono possibili, in linea di principio, casi piú complicati ancora. Per esempio, se la funzione $\mu'(\gamma)$ passa per lo zero e ha un massimo

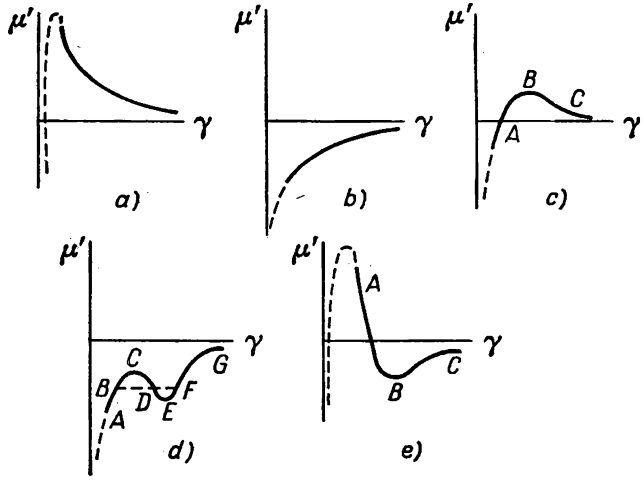

Fig. 76

(fig. 76,*c*), si ha a che fare con una bagnatura, ma con formazione di una membrana stabile soltanto per spessori minori di un determinato limite. Si trova in equilibrio con il vapore saturo la membrana di spessore finito corrispondente al punto A. Questo stato è separato dall'altro stato stabile (di equilibrio della parete solida con il liquido massiccio) da un dominio metastabile AB e da un dominio di instabilità totale BC.

La curva del tipo rappresentato nella fig. 76,*d* corrisponde a una membrana instabile in un determinato intervallo di spessori. La retta BF secante le aree uguali BCD e DEF congiunge i punti B e F con valori di α identici (per μ' identici), come è facile vedere partendo dalla (160,2). Alle membrane stabili corrispondono i rami AB e FG; l'intervallo CE è completamente instabile, e gli intervalli BC e EF sono metastabili.

Le due frontiere del dominio di instabilità (punti B e F) corrispondono allora agli spessori macroscopici della membrana. All'instabilità nell'intervallo fra uno spessore macroscopico e uno spessore molecolare dovrebbe corrispondere la curva del tipo rappresentato nella fig. 76, *e*. Tuttavia una tale curva condurrà piuttosto al caso di non bagnatura. Infatti, all'estremo di stabilità corrisponderebbe sul ramo BC un punto in cui la retta orizzontale intersecherebbe delle aree uguali sotto la parte superiore e sopra la parte inferiore della curva. Ma quest'ultima area, legata alle forze di Van der Waals (vedi piú avanti), è piccola rispetto alla prima area che è legata a forze notevolmente piú grandi a distanze molecolari. Questo significa che la tensione superficiale su tutto il ramo BC sarà maggiore di quella che corrisponderebbe all'adsorbimento molecolare su una superficie solida, e pertanto la membrana sarà metastabile.

Il potenziale chimico della membrana liquida (calcolata a partire dal valore μ_{11q}) caratterizza la differenza fra l'energia della sostanza nella membrana e la sua energia nel liquido massiccio. È pertanto chiaro che μ' è determinato dalle forze di interazione fra gli atomi a distanze grandi rispetto alle dimensioni atomiche: a distanze $\sim l$ (forze di Van der Waals). Il potenziale $\mu'(l)$ può essere calcolato in forma generale, e il risultato si esprime mediante le permeabilità dielettriche della parete solida e del liquido (vedi vol. IX).

§ 161. *Angolo di raccordo*

Consideriamo il contatto di tre corpi: solido, liquido e gas (o solido e due liquidi); distinguendoli rispettivamente con gli indici 1, 2 e 3, indichiamo i coefficienti di tensione superficiale nei loro estremi con α_{12}, α_{13}, α_{23} (fig. 77).

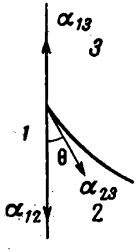

Fig. 77

Alla linea di contatto di tutti e tre i corpi sono applicate tre forze di tensione superficiale ciascuna delle quali è diretta verso l'interno della superficie di separazione fra due corpi corrispondenti. Indichiamo con θ l'angolo fra la superficie del liquido e la superficie piana del solido, il cosiddetto *angolo di raccordo*. Il valore di questo angolo è determinato dalla condizione di equilibrio meccanico: la risultante delle tre forze di tensione superficiale non deve avere componente lungo la superficie del solido:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos\theta,$$

da cui

$$\cos\theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \qquad (161,1)$$

Se $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, cioè se la tensione superficiale fra il gas e il solido è maggiore di quella fra il solido e il liquido, allora $\cos\theta > 0$

e l'angolo di raccordo è acuto (come nella fig. 77). Se invece $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, l'angolo di raccordo è ottuso.

Si vede dalla (161,1) che in ogni caso reale di contatto stabile si deve necessariamente verificare la disuguaglianza

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leqslant \alpha_{23}; \qquad (161,2)$$

in caso contrario, la condizione di equilibrio condurrebbe a un valore immaginario dell'angolo θ che è assurdo. D'altra parte, se si intendono con α_{12}, α_{13}, α_{23} i valori dei coefficienti corrispondenti per

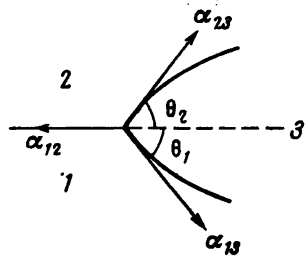

Fig. 78

ogni coppia di corpi, in assenza del terzo, è del tutto possibile che la condizione (161,2) non sia verificata. In realtà, però, bisogna tener conto che se le tre diverse sostanze sono in contatto, sulla superficie di separazione fra due di queste sostanze può, in generale, formarsi una membrana di adsorbimento della terza sostanza, che diminuisce la tensione superficiale. I coefficienti α cosí ottenuti soddisferanno in ogni caso la disuguaglianza (161,2), e un tale adsorbimento si verificherà necessariamente se in sua assenza questa disuguaglianza non è soddisfatta.

Se il liquido bagna completamente la superficie solida, su questa ultima si forma non una membrana di adsorbimento, ma una membrana liquida di spessore macroscopico. Come risultato, il gas sarà dappertutto in contatto con la stessa sostanza liquida, e la tensione superficiale fra il solido e il gas in generale scomparirà. La condizione di equilibrio meccanico darà semplicemente $\cos\theta = 1$, in altre parole, l'angolo di raccordo sarà uguale a zero.

Considerazioni analoghe sono valide per il contatto di tre corpi nessuno dei quali è solido: una goccia di liquido (*3* nella fig. 78) sulla superficie di un altro liquido (*1*) limitato da un gas (*2*). Gli angoli di raccordo θ_1 e θ_2 sono determinati allora dall'uguaglianza a zero della risultante delle tre forze di tensione superficiale, cioè

della somma vettoriale

$$\alpha_{12}+\alpha_{13}+\alpha_{23}=0. \tag{161,3}$$

È evidente in questo caso che ciascuna delle grandezze α_{12}, α_{13}, α_{23} deve essere non maggiore della somma e non minore della differenza delle altre due.

§ 162. *Creazione di germi per transizioni di fase*

Se una sostanza si trova in uno stato metastabile, presto o tardi essa passerà a un altro stato stabile. Per esempio, un vapore surgelato si condenserà nel tempo, un liquido surriscaldato si trasformerà in vapore. Questa transizione si esegue nel seguente modo. Grazie alle fluttuazioni nella fase uniforme si formano dei piccoli agglomerati dell'altra fase; per esempio nel vapore si formano gocce di liquido. Se il vapore costituisce una fase stabile, queste gocce sono sempre instabili e nel tempo scompaiono. Se invece il vapore è surgelato, per dimensioni sufficientemente grandi delle gocce formatesi, queste ultime risultano stabili e nel tempo continueranno a crescere diventando centri di condensazione del vapore. Gocce di dimensioni sufficientemente grandi sono indispensabili per compensare gli effetti energeticamente svantaggiosi della comparsa di una superficie di separazione fra il liquido e il vapore[1].

Esiste quindi una dimensione critica minima che deve avere il *germe* della nuova fase comparso nella fase metastabile per diventare centro di formazione di questa fase. Poiché per dimensioni minori e maggiori di quella critica è stabile l'una o l'altra fase, il « germe critico » si trova in equilibrio instabile con la fase metastabile. Piú avanti si tratterà della probabilità di comparsa proprio di tali germi[2]. In seguito alla decrescenza rapida della probabilità delle fluttuazioni all'aumentare delle loro dimensioni, l'inizio della transizione di fase è determinato dalla probabilità della comparsa di germi aventi proprio queste dimensioni minime.

Consideriamo la formazione di germi nelle fasi isotrope: la formazione di gocce di liquido in un vapore surgelato o di bolle di vapore in un liquido surriscaldato. Si può supporre sferico il germe, poiché, date le sue dimensioni molto piccole, si può trascurare completamente l'influenza del campo di gravità sulla sua forma. Per

---

[1]) Bisogna tener conto che il meccanismo di formazione di una nuova fase può essere realizzato realmente soltanto in una sostanza sufficientemente pura. In generale, i centri di formazione di una nuova fase sono praticamente delle impurità di ogni genere: pulviscoli, ioni, ecc.

[2]) Per il calcolo della probabilità di comparsa dei germi di dimensioni arbitrari, che illustra le relazioni date, vedi il problema 2.

un germe che si trova in equilibrio con il mezzo circostante abbiamo in base alla (156,2) $P' - P = 2\alpha/r$, da cui il raggio del germe è

$$r_{cr} = \frac{2\alpha}{P' - P} \tag{162,1}$$

(le lettere con e senza apice si riferiscono sempre, rispettivamente, al germe e alla fase metastabile fondamentale).

Secondo la formula generale (112,1) la probabilità w della comparsa fluttuazionale di un germe è proporzionale a $\exp(-R_{min}/T)$, dove R_{min} è il lavoro minimo che deve essere compiuto perché questo germe si formi. Poiché la temperatura e il potenziale chimico del germe coincidono con i valori di queste grandezze per il mezzo circostante (fase fondamentale), questo lavoro è dato dalla variazione del potenziale Ω durante il processo. Prima che si formasse il germe il volume della fase metastabile era uguale a $V + V'$, e il suo potenziale era $\Omega = -P(V + V')$. Dopo la formazione del germe di volume V' il potenziale Ω di tutto il sistema è pari a $-PV - P'V' + \alpha\mathfrak{z}$. Pertanto

$$R_{min} = -(P' - P)V' + \alpha\mathfrak{z}. \tag{162,2}$$

Per un germe di forma sferica $V' = \frac{4}{3}\pi r^3$, $\mathfrak{z} = 4\pi r^2$, e, sostituendo a r la sua espressione dalla (162,1), troviamo che

$$R_{min} = \frac{16\pi\alpha^3}{3(P' - P)^2}. \tag{162,3}$$

Indichiamo, cosí come al § 156, con P_0 la pressione delle due fasi (per una temperatura data T) quando la superficie di separazione è piana; in altre parole, P_0 è la pressione per cui il valore dato di T è un punto di transizione di fase ordinario a partire dal quale si calcola il surriscaldamento o il surgelamento. Se la fase metastabile è soltanto debolmente surriscaldata o surgelata, le differenze $\delta P = P - P_0$, $\delta P' = P' - P_0$ sono relativamente piccole e legate dalla relazione (156,4):

$$v'\delta P' = v\delta P, \tag{162,4}$$

dove v' e v sono i volumi molecolari del germe e della fase metastabile. Scrivendo nella formula (162,3) $\delta P' - \delta P$ al posto di $P' - P$ ed esprimendo $\delta P'$ in funzione di δP dalla (162,4), otteniamo la probabilità di formazione di un germe in una fase debolmente surriscaldata o surgelata:

$$w \backsim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3T(v - v')^2(\delta P)^2}\right\}. \tag{162,5}$$

Se si tratta della formazione di bolle di vapore in un liquido surriscaldato, si può trascurare in questa formula v rispetto a v' e allora

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3}{3T(\delta P)^2}\right\}. \tag{162,6}$$

Invece per la formazione di gocce di liquido in un vapore surgelato si può trascurare nella (162,5) v' rispetto a v e sostituire v con $v = T/P \approx T/P_0$. Questo dà

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 P_0^2}{3T^3(\delta P)^2}\right\}. \tag{162,7}$$

Il grado di metastabilità può essere determinato non con δP, ma con la differenza $\delta T = T - T_0$ della temperatura T della fase metastabile (con la quale il germe si trova in equilibrio) e della temperatura T_0 di equilibrio delle due fasi quando la superficie di separazione è piana. In accordo con la formula di Clapeyron — — Clausius δT e δP sono legate dalla relazione

$$\delta P = \frac{q}{T_0(v-v')}\delta T,$$

dove q è il calore molecolare della transizione dalla fase metastabile alla fase di germe. Sostituendo δP nella (162,5), otteniamo la probabilità di formazione di un germe nella forma

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3q^2(\delta T)^2}\right\}. \tag{162,8}$$

Se il vapore saturo è in contatto con una superficie solida (pareti del recipiente) bagnata completamente da questo liquido, la condensazione del vapore si produrrà senza formazione di germi immediatamente su questa superficie. La formazione di una membrana liquida sulla superficie solida non è legata, in questo caso, a un lavoro per la formazione della superficie, e quindi l'esistenza di una fase metastabile (surgelamento del vapore) è impossibile.

Per la stessa ragione è in generale impossibile il surriscaldamento di un solido con superficie aperta. Infatti, la superficie della fase solida composta della stessa sostanza è in generale completamente bagnata dal liquido, il che significa che la formazione di uno strato liquido sulla superficie del solido fondente non è legata a una spesa di lavoro per la formazione della nuova superficie.

La formazione di germi all'interno del cristallo in fusione può tuttavia verificarsi per le condizioni richieste di riscaldamento, cioè se il corpo è riscaldato dall'interno e la sua superficie è mantenuta

a temperatura inferiore a quella di fusione. La probabilità di formazione di germi dipende allora dalle deformazioni elastiche che accompagnano la comparsa di gocce di liquido all'interno del solido.

PROBLEMI

1. Determinare la probabilità di formazione di un germe di liquido sulla superficie solida per un valore dato (diverso da zero) dell'angolo di raccordo θ.

Soluzione. Il germe avrà la forma di un segmento sferico con raggio di base $r \operatorname{sen} \theta$ (r è il raggio della sfera corrispondente). Il suo volume è

$$V = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta),$$

le superfici della sua parte sferica e della base sono, rispettivamente, $2\pi r^2(1 - \cos \theta)$ e $\pi r^2 \operatorname{sen}^2 \theta$. Utilizzando la relazione (161,1) determinante l'angolo di raccordo, troviamo che la variazione di Ω_s durante la formazione di un germe è

$$\alpha \cdot 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) - \alpha \cos \theta \cdot \pi r^2 \cdot \operatorname{sen}^2 \theta = \alpha \pi r^2 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta),$$

dove α è il coefficiente di tensione superficiale sulla frontiera del liquido e del vapore. Questa variazione di Ω_s è la stessa che si avrebbe nella formazione nel vapore di un germe sferico di volume V e con la tensione superficiale

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha \left(\frac{1 - \cos \theta}{2} \right)^{2/3} (2 + \cos \theta)^{1/3}.$$

Le formule richieste per la formazione di germi si ricavano rispettivamente da quelle scritte nel testo sostituendovi α con α_{eff}.

2. Determinare la probabilità di formazione di un germe di dimensione arbitraria.

Soluzione. Considerando la fase metastabile come mezzo circostante in cui si trova il germe, calcoliamo il lavoro necessario per la sua formazione in base alla formula (20,2): $R_{\min} = \Delta (E - T_0 S + P_0 V)$ ossia, poiché il processo avviene, in questo caso, a temperatura costante pari alla temperatura del mezzo, $R_{\min} = \Delta (F + P_0 V)$. Per determinare questa grandezza, è sufficiente considerare soltanto la quantità di sostanza che passa in un'altra fase (essendo invariato lo stato della massa restante della sostanza nella fase metastabile). Indicando di nuovo con le lettere con apice o senza le grandezze riferite alla sostanza nella fase iniziale e in quella nuova, abbiamo

$$\begin{aligned} R_{\min} &= [F(P') + PV' + \alpha \mathfrak{s}] - [F(P) + PV] = \\ &= \Phi(P') - \Phi(P) - (P' - P) V' + \alpha \mathfrak{s} \end{aligned} \tag{1}$$

(per un germe che si trova in equilibrio instabile con la fase metastabile si avrebbe $\Phi'(P') = \Phi(P)$ e si tornerebbe alla (162,2)).

Supponendo piccolo il grado di metastabilità, abbiamo $\Phi'(P') \approx \Phi'(P) + (P' - P) V'$, cosicché la (1) diventa $R_{\min} = n [\mu'(P) - \mu(P)] + \alpha \mathfrak{s}$, dove

$n = V'/v'$ è il numero di particelle nel germe. Per un germe sferico si ha

$$R_{\min} = -\frac{4\pi r^3}{3v'}[\mu(P) - \mu'(P)] + 4\pi r^2 \alpha. \tag{2}$$

Nel dominio di metastabilità $\mu(P) > \mu'(P)$, cosicché il primo termine (volumetrico) è negativo. Si può dire che l'espressione (2) descrive una barriera potenziale che si rompe durante la formazione di un germe stabile. Essa ha un massimo per il valore

$$r = r_{cr} = \frac{2\alpha v'}{\mu(P) - \mu(P)}$$

corrispondente alla dimensione critica del germe. Per $r < r_{cr}$ è vantaggiosa dal punto di vista energetico una diminuzione di r e il germe scompare; per $r > r_{cr}$ è vantaggioso un aumento di r e il germe cresce [1]).

§ 163. *Impossibilità di esistenza di fasi nei sistemi unidimensionali*

È di grande interesse di principio il problema della possibilità di esistenza delle diverse fasi nei sistemi unidimensionali (lineari), cioè nei sistemi in cui le particelle sono disposte in prossimità di una determinata curva. Le considerazioni sviluppate piú avanti permettono di rispondere negativamente a questa domanda: l'equilibrio termodinamico fra due fasi uniformi aventi un punto di contatto (e di lunghezza grande a piacere) risulta impossibile (*L. D. Landau*, 1950).

Per dimostrare questa affermazione, supponiamo un sistema lineare composto di segmenti successivamente alternati di due fasi differenti. Sia Φ_0 il potenziale termodinamico di questo sistema senza tener conto dell'esistenza di punti di contatto fra le diverse fasi; in altre parole, questo è il potenziale termodinamico delle quantità totali di ambedue le fasi, a prescindere dal modo di decomposizione delle fasi in segmenti. Per tener conto dell'influenza dei suddetti punti di contatto, osserviamo che il sistema in esame si può considerare formalmente come « soluzione » di questi punti nelle due fasi. Se questa « soluzione » è debole, il potenziale termodinamico Φ del sistema avrà la forma

$$\Phi = \Phi_0 + nT \ln \frac{n}{eL} + n\psi$$

dove n è il numero di punti di contatto sulla lunghezza L. Di qui

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{L} + \psi.$$

---

[1]) Il calcolo di $R_{\min}$ per $r = r_{cr}$ conduce, ovviamente, alla formula già ottenuta (162,5) osservando che nelle condizioni in esame $\mu(P) - \mu'(P) \approx \approx (v - v')\,\delta P$.

Per « concentrazioni » n/L sufficientemente piccole (cioè per un numero piccolo di segmenti delle diverse fasi) $\ln(n/L)$ ha un valore grande negativo in modulo, cosicché anche

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} < 0$$

Quindi, Φ diminuisce all'aumentare di n, e poiché Φ deve tendere a un minimo, questo significa che n tenderà ad aumentare (finché la derivata $\partial\Phi/\partial n$ non diventerà positiva). In altre parole, le due fasi tenderanno a mescolarsi in forma di segmenti sempre decrescenti, cioè non potranno esistere in generale come due fasi separate.

INDICE ANALITICO[1]

Adiabatica di Poisson, 147

Bagno termico, 42

Calore specifico, 64
Ciclo di Carnot, 75
Coefficienti del viriale, 257
Condensazione di Bose-Einstein, 207
    retrograde, 329
Corpo nero perfetto, 315
Costante chimica, 146
    di Boltzmann, 52
Cristalli liquidi, 482

Distribuzione di Planck, 209
    microcanonica, 27, 38, 128

Energia di scambio, 122, 277
Entropia di miscela, 311
Equilibrio incompleto, 28
    statistico, 20

Fluttuazioni quasistazionarie, 398
    di una corda, 380

Formula barometrica, 135
    di Rayleigh-Jeans, 210
    di Van't Hoff, 297
    di Wien, 211

Gradi di libertà termodinamici, 294

Idrogeno orto- e para-, 164
Indici di Miller, 457
Indipendenza statistica, 20
Insieme statistico, 24
Ipotesi ergodica, 27

Legge di Boltzmann, 212
    di Dulong e Petit, 223
    di Gruneisen, 229
    di Henry, 301
    di Kirchhoff, 214
    di Konovalov, 327
    di Pascal, 59
    di Raoult, 300
    di spostamento, 211

Membrana monomolecolare, 578
Miscela azeotropica, 328

Ordinamento dei cristalli, 218
Oscillazioni acustiche e ottiche, 237

Peso statistico, 41
Piccole rappresentazioni, 461

[1]) Questo indice analitico completa quello generale del volume, senza però ripeterlo. Esso contiene termini e concetti che non entrano nell'indice generale.

Potenziale chimico, 88, 293
Punto di Boyle, 256
di inversione dell'effetto Joule-Thomson, 257, 263
di uguali concentrazioni, 321
eutettico, 329
triplo, 282, 321

Raggio di Debye, 269
Rendimento, 75
Reversibilità ed irreversibilità, 49

Soluzione perfetta, 313
Somma statistica, 110
Sottosistemi, 16
Spazio delle fasi, 16
Stato macroscopico, 29
metastabile, 82
Stati puri e misti, 34
Struttura magnetica, 442

Temperatura caratteristica, 226
di degenerazione, 192
Tempo di rilassamento, 20
Teorema del viriale, 112